

# ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ХИМИКОВ

Н. М. Бажин, В. Н. Пармон



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

**Н. М. БАЖИН,  
В. Н. ПАРМОН**

# **ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ХИМИКОВ**

**УЧЕБНИК**



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2019**

УДК 536  
ББК 22.317я73

**Б 16**     **Бажин Н. М.** Термодинамика для химиков : Учебник / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 612 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-3917-1**

Предлагаемое издание посвящено рассмотрению основных вопросов химической термодинамики. В нем не обсуждаются те проблемы, которые обычно являются основным содержанием общефизических термодинамических курсов. Поэтому после напоминания основных понятий термодинамики в книге рассмотрена общая теория химического равновесия, подробно описаны понятия стандартного состояния и химического потенциала, проанализировано равновесие в системе идеальных реагирующих газов, рассмотрены химические процессы в многокомпонентных системах с участием твердых тел, а также неидеальных газов, применены статистические методы для описания химического равновесия. Далее во второй части рассмотрена общая химическая термодинамика гетерогенных систем и смесей, теория фазовых равновесий в одно-, двух- и многокомпонентных системах, теория жидких растворов и поверхностные явления. Следующая часть посвящена термодинамике растворов электролитов, в которой изложена теория Дебая — Хюккеля. Наряду с анализом общих понятий и теорий в работе приведено решение ряда наиболее характерных задач, даны самостоятельные теоретические упражнения.

Третья часть учебника посвящена детальному описанию применения неравновесной термодинамики к исследованию химических проблем.

Издание адресовано студентам, обучающимся по направлениям подготовки, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», и получившим подготовку по термодинамике, квантовой механике и статистической физике в общефизических курсах.

УДК 536  
ББК 22.317я73

**Рецензент**

**В. Ф. ПЛЮСНИН** — доктор химических наук, профессор,  
зав. лабораторией фотохимии Института химической кинетики  
и горения им. В. В. Воеводского СО РАН.

**Обложка**

**Е. А. ВЛАСОВА**

© Издательство «Лань», 2019  
© Н. М. Бажин, В. Н. Пармон, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия — наука о превращении веществ, свойства которых определяются статистическими закономерностями поведения огромных «ансамблей» мельчайших и взаимодействующих между собой носителей свойств вещества — атомов, молекул, ионов, свободных радикалов и т. п. В свою очередь, поведение последних определяется законами физики.

Термодинамика является важнейшим разделом физической химии — науки, изучающей количественную взаимосвязь химических и физических явлений.

Вследствие этого предмет химической термодинамики занимает центральное место в любом курсе физической химии, который преподают студентам химикам в университетах. В последнее время появилось большое количество учебников по данному предмету, как российских, так и зарубежных авторов, в том числе недавно переизданных классических учебников, книг, ранее изданных большими тиражами. К сожалению, многие русскоязычные учебники по химической термодинамике все же оказались недостаточно адаптированными для студентов химиков-исследователей и аспирантов, готовящихся работать в современных научно-исследовательских учреждениях: материал в существующих учебниках для химиков обычно излагается на чрезмерно упрощенном уровне и, кроме того, в нем отсутствуют важнейшие разделы, связанные с особенностями применения химической термодинамики для описания свойств конденсированной и дисперсной фаз, а также высокорекреационноспособных, в том числе каталитических, систем. Также в большинстве курсов химической термодинамики, ориентированных на химиков, практически отсутствуют или недостаточно полно излагаются разделы, посвященные термодинамике неравновесных процессов, бурно и успешно развивавшейся в последние десятилетия.

Предлагаемый к изданию учебник имеет своей целью ликвидацию по крайней мере части упомянутых пробелов в существующих курсах химической термодинамики и создание надежного образовательного фундамента для современных специалистов-химиков, работающих в научных лабораториях широкого профиля.

Настоящий учебник написан на основании опыта по чтению лекций для студентов-химиков факультета естественных наук Новосибирского государственного университета несколькими поколениями лекторов и посвящен рассмотрению основных вопросов химической термодинамики, с которыми сталкиваются будущие специалисты-химики, работающие в исследовательских учреждениях в современных направлениях

химии и физической химии, прежде всего катализа и химии конденсированных сред (жидкой фазы и твердого тела).

Издание рассчитано на студентов и аспирантов, уже получивших достаточно серьезную подготовку по термодинамике, квантовой механике и статистической физике в общефизических курсах, а также владеющих определенными навыками математического анализа. Поэтому в учебнике не обсуждаются проблемы, которые обычно являются основным содержанием общефизических термодинамических курсов. Изложение материала в учебнике группируется вокруг таких фундаментальных понятий химической термодинамики, как химический потенциал и химическая переменная. Порядок изложения материала близок к классическому. После краткого раздела об основных понятиях термодинамики рассмотрена общая теория химического равновесия, подробно обсуждены понятия стандартного состояния и химического потенциала, проанализировано равновесие в системе идеальных реагирующих газов, рассмотрены химические процессы в многокомпонентных системах с участием твердых тел, а также неидеальных газов, применены статистические методы для описания химического равновесия. Далее рассмотрена общая химическая термодинамика гетерогенных систем и смесей, теория фазовых равновесий в одно-, двух- и многокомпонентных системах, теория жидких растворов и поверхностные явления. Отдельный раздел посвящен термодинамике растворов электролитов, в нем достаточно полно изложена теория Дебая — Хюккеля.

В отличие от большинства учебников по химической термодинамике, в связи с упомянутой ориентацией книги, в ней дан расширенный раздел, посвященный термодинамике дисперсных тел и поверхностных явлений.

В связи с интенсивным использованием равновесной химической термодинамики при описании биохимических процессов в книгу введена глава о термодинамике биохимических реакций в водной фазе с использованием «трансформированных» термодинамических функций, ныне весьма популярных в биохимии; рассмотрена термодинамика активных форм кислорода в водных растворах, приведены таблицы стандартных значений и трансформированных стандартных значений функции Гиббса и энтальпии образования важнейших биохимических соединений.

Авторы учебника сочли необходимым более развернуто, чем в стандартных учебниках, остановиться на проблеме получения работы (электричества) с помощью химических систем. Это связано с тем, что, по мнению авторов, у студентов очень часто формируется недостаточно корректное понимание данного вопроса, особенно потому, что во многих учебниках прежних лет понятие «свободная энергия» как способность системы непосредственно производить работу использовалось интенсивно, однако природа соответствующих явлений детально не рассматривалась.

В отличие от большинства стандартных учебников по химической термодинамике, ориентация данного учебника на химиков-исследователей потребовала развернутого изложения термодинамики необратимых (не-

равновесных) процессов, адаптированного для специалистов, занимающихся химически реакционноспособными системами, катализом, биохимическими процессами и материаловедением.

Термодинамика неравновесных процессов — относительно новый раздел термодинамики, появившийся в 50-х годах прошлого столетия. Традиционно его рассматривают как очень сложный и достаточно трудно воспринимаемый раздел физической химии, требующий серьезной подготовки и малоприспособленный для использования в обычных химических исследованиях. В стандартных учебниках по химической термодинамике для студентов-химиков проблеме термодинамики неравновесных процессов стали уделять внимание лишь в самые последние годы, посвящая этому разделу обычно лишь небольшую главу, обсуждающую процессы в основном вблизи термодинамического равновесия. К сожалению, процессы вблизи равновесия, как правило, не являются предметом особого интереса для химиков и биологов.

Тем не менее опыт одного из авторов настоящего учебника, попытавшегося начиная с 1995 г. адаптировать курс термодинамики неравновесных процессов для студентов-химиков факультета естественных наук НГУ, показал, что данный предмет может быть достаточно просто изложен на языке, доступном любому химику с базовым физико-химическим образованием в объеме стандартных курсов классической термодинамики равновесных процессов и химической кинетики. Более того, данный предмет объединяет термодинамику и химическую кинетику. Поэтому освоение химиками методологии термодинамики неравновесных процессов может оказаться очень полезным для тех, кто занимается исследованием сложных химических превращений, особенно каталитических. В частности, именно в курсе термодинамики неравновесных процессов удастся последовательно и корректно определить такие важнейшие и обычно «замалчиваемые» в стандартных курсах химической кинетики понятия, как условия кинетической необратимости сложных стехиометрических реакций, скорость-определяющая стадия и лимитирующая стадия («узкое горло» химической реакции), кинетический компенсационный эффект и т. п.

В связи с тем, что, как выяснилось, освоение курса термодинамики неравновесных процессов требует предварительного освоения полного стандартного курса химической кинетики, на факультете естественных наук НГУ было принято решение выделить курс термодинамики неравновесных процессов в качестве отдельного, который завершает и обобщает общецикловые семестровые курсы классической термодинамики и химической кинетики. С 1999 г. курс читается как отдельный общецикловый полусеместровый курс, постоянно пополняемый в связи с постепенным развитием предмета курса. Содержание данного курса достаточно полно отражено в недавно изданном отдельном учебнике В. Н. Пармон «Термодинамика неравновесных процессов для химиков с приложением для химической кинетики, катализа, биохимии и материаловедению» (г. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2015, 472 с.).

Необходимо специально отметить, что упомянутый учебник и соответствующая ему часть данного учебника рассматривают применение приемов термодинамики неравновесных процессов только к химическим превращениям в системах с «локальным» равновесием. Это подразумевает, что скорость обсуждаемых химических превращений намного меньше скорости релаксации продуктов превращений к максвелл-больцмановскому равновесию с окружающей средой, т. е. «термализации» интермедиатов. Данное приближение позволяет использовать для описания свойств интермедиатов их химические потенциалы и, как следствие, многие привычные или традиционные представления о кинетике химических превращений и прочее. Рассмотрение быстропротекающих химических превращений с интермедиатами, не успевающими достичь максвелл-больцмановского равновесия с окружающей средой, является делом многократно более сложной статистической неравновесной термодинамики. К счастью для подавляющего большинства химиков-исследователей, почти все изучаемые процессы в конденсированных фазах и большинство газофазных превращений для своего анализа не требуют использования комплексного аппарата упомянутой математически очень сложной науки.

В настоящем учебнике основное внимание уделяется возможности применения подходов термодинамики неравновесных процессов к анализу «чисто химических» превращений, включая каталитические реакции и некоторые специфические особенности синтеза материалов. Одновременно почти не уделяется внимания рассмотрению вопросов применения термодинамики неравновесных процессов к проблемам конвективного и диффузионного теплопереноса, биохимии и процессам внутри живых организмов, включая процессы на активных биомембранах в митохондриях, и т. п. Это связано с тем, что обсуждение проблем пространственно неоднородных систем и, в частности, теплопереноса требует широкого использования аппарата дифференциальных и интегральных исчислений с частными производными, не очень «любимого» обычными химиками. Кроме того, по этим вопросам существует множество специальной литературы, включая учебную. Некоторые примеры такой литературы указаны в конце книги в перечне рекомендуемой литературы. Дополнительно в конце книги для каждой главы приведена учебная и обзорная литература, позволяющая более глубоко ознакомиться с вопросами, излагаемыми в главах.

Для удобства восприятия материала вышеупомянутые разделы сгруппированы в три взаимозависимые части.

I. Химическое равновесие.

II. Термодинамика растворов и гетерогенных систем.

III. Термодинамика неравновесных процессов.

Для облегчения восприятия материала учебника при первом знакомстве с курсом химической термодинамики ряд разделов посвященных более подробному, чем в обычных курсах, математическому анализу обсуждаемых явлений, дан петитом.

Наряду с анализом общих понятий и теорий в учебнике приведено решение ряда наиболее характерных задач, даны вопросы для самостоятельных теоретических и расчетных упражнений.

Предполагается, что издание данного учебника будет впоследствии сопровождаться изданием отдельного задачника, адаптированного к излагаемому курсу химической термодинамики.

Современный специалист-химик кроме досконального знания своего предмета должен понимать также язык и основные используемые термины и понятия других наук, особенно имеющих хотя бы косвенное отношение к химии. Поэтому дополнительной задачей читаемого автором курса явилось формирование у современного студента и аспиранта-химика способности ориентироваться в некоторых активно развиваемых наукой и техникой вопросах, остающихся вне стандартных курсов обучения химиков и связанных с использованием таких нередко мистифицированных околонаучной литературой понятий, как бифуркация, аттрактор, естественный отбор, информация, биоинформация и т. п. Тем более, что многие из этих понятий непосредственно связаны с проблемами динамического поведения сложных систем и, как следствие, термодинамики неравновесных процессов.

Настоящая книга — учебник, а не обзор или научная монография. Поэтому авторы заранее просят прощения у своих коллег за явно недостаточно всестороннее и исчерпывающее обсуждение многих упомянутых в курсе и очень интересных научных проблем, а также отсутствие надлежащего цитирования доступной оригинальной и обзорной литературы. Тем не менее, по ряду вопросов, особенно касающихся исторических приоритетов или необходимости справочного цитирования, в конце глав даются ссылки и на оригинальные публикации. Следуя новой и, по мнению авторов, очень хорошей традиции современных учебников давать краткие биографические справки относительно имен упоминаемых специалистов, мы также попытались сделать такие справки, обнаружив при этом много неожиданного и поучительного и для себя и, конечно же, для обучающегося.

При определении используемых понятий, обозначений и единиц размерностей авторы следовали, как это принято в физической химии, рекомендациям Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК)\* и системы единиц СИ\*\*. К сожалению, термодинамика неравновесных процессов пока не имеет полностью устоявшейся терминологии, вследствие чего авторам пришлось на свой страх и риск ввести новые термины типа «реакционная группа» и ее химический потенциал,

---

\* ИЮПАК (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) — Международный союз чистой и прикладной химии, высшее международное объединение химиков, утверждающее химическую и физико-химическую номенклатуру, определения, справочники и т. д. Веб-сайт ИЮПАК: [www.https://iupac.org/](http://www.https://iupac.org/).

\*\* Международная система единиц СИ (фр. *Le Systeme International d'Unites, SI*) — современный вариант метрической системы. В качестве основных единиц приняты килограмм, метр, секунда, ампер, кельвин, моль и кандела. Производные единицы получаются из основных и могут иметь собственное наименование.

«термодинамический напор», «усеченная константа скорости», «уравнение Хориути — Борескова — Онзагера» и некоторые иные.

Рекомендации ИЮПАК использованы в соответствии с такими источниками, как:

- Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М. : 1988. Т. 6;
- Степин, Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. М. : Высшая школа, 1990.

Основные понятия определены в соответствии с руководством «Сборник рекомендуемых терминов» (М. : Наука, 1973. Вып. 85: Термодинамика) и Британской энциклопедией.

Значения физических постоянных взяты из книги Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 90th edition. N. Y., 2009–2010.

Количественное значение использованных термодинамических параметров взято в основном из книги «Краткий справочник физико-химических величин» (под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой, Л.: Химия, 1983, 231 с.).

Авторы выражают благодарность профессорам В. А. Михайлову, В. С. Музыкантову, В. А. Садыкову, А. П. Чупахину и Е. В. Пархомчук, сделавшим при прочтении рукописи ряд полезных замечаний, которые были учтены при ее подготовке к изданию.

Авторы также благодарны Н. Ф. Симоновой и Н. А. Чистяковой за помощь по подготовке печатной версии рукописи данного учебника.

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ\*

$A$  — функция Гельмгольца

$A^\circ$  — стандартное значение функции Гельмгольца

$A^\circ(298)$  — стандартное значение функции Гельмгольца при стандартных условиях

$A, B, C$  и т. д. — вещества

$[A]$  — концентрация вещества  $A$

$a$  — активность,  $a = \exp[(\mu - \mu^\circ)/RT]$

$f, f_i, f_A$  — коэффициент активности

$a$  — радиус иона

$C$  — теплоемкость

$C_p$  — теплоемкость при постоянном давлении

$C_v$  — теплоемкость при постоянном объеме

$C_p^\circ$  — стандартное значение теплоемкости при постоянном давлении

$C_v^\circ$  — стандартное значение теплоемкости при постоянном объеме

$c$  — скорость света

$c(C)$  — концентрация

$c^\circ(C^\circ)$  — стандартная концентрация, равная 1 моль/л

$D$  — энергия связи между атомами в молекуле

$D_0$  — значение энергии связи при температуре абсолютного нуля

$E_{ea}$  — сродство к электрону

$E_i$  — энергия  $i$ -го энергетического уровня системы

$E$  — электродный потенциал

$E^\circ$  — стандартное значение электродного потенциала

$F$  — постоянная Фарадея

$G$  — функция Гиббса

$G^\circ$  — стандартное значение функции Гиббса

$G^\circ(298)$  — стандартное значение функции Гиббса при стандартных условиях

$e$  — заряд электрона

$H$  — энтальпия

$H^\circ$  — стандартное значение энтальпии

$H^\circ(298)$  — стандартное значение энтальпии при стандартных условиях

$h$  — постоянная Планка

$K_p$  — константа равновесия

$K$  — число веществ в системе

$k$  — постоянная Больцмана

$n$  — число молей

---

\* В ряде случаев автор вынужден использовать упоминаемые символы в качестве обозначений и других понятий и параметров; это всегда поясняется в тексте.

- $N$  — полное число молей в системе  
 $N_0$  — полное число молей в системе в исходном состоянии  
 $N_p$  — полное число молей в системе в равновесном состоянии  
 $N_A$  — число Авогадро  
 $p$  — давление  
 $p^\circ$  — стандартное давление, равное 1 бар =  $10^5$  Па  
 $p_{\text{нас}}$  — давление насыщенных паров  
 $P$  — вероятность  
 $R$  — газовая постоянная  
 $Q$  — заряд  
 $Q$  — произведение реакции  
 $Q$  — статсумма системы  
 $q$  — статсумма одной молекулы  
 $q, Q$  — количество теплоты, чаще используется  $q$   
 $S$  — поверхность  
 $S$  — энтропия  
 $S^\circ$  — стандартное значение энтропии  
 $S^\circ(298)$  — стандартное значение энтропии при стандартных условиях  
 $T$  — абсолютная температура  
 $T^\circ$  — стандартная температура, равная 298,15 К или 25°C  
 $V$  — объем  
 $U$  — внутренняя энергия  
 $U^\circ$  — стандартное значение внутренней энергии  
 $U^\circ(298)$  — стандартное значение внутренней энергии при стандартных условиях  
 $W, w$  — работа, чаще используется  $w$   
 $W$  — число способов реализации термодинамической системы  
 $x$  — мольная доля  
 $m, b$  — моляльность  
 $Z$  — заряд иона

### Греческий алфавит

- $\alpha, \beta$  — обозначение фазы  
 $\gamma$  — коэффициент активности  
 $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная  
 $\epsilon_0$  — электрическая постоянная  
 $\xi$  — химическая переменная  
 $\theta$  — угол  
 $\mu$  — химический потенциал  
 $\mu^\circ$  — стандартное значение химического потенциала  
 $\nu$  — стехиометрический коэффициент  
 $\pi$  — число  $\pi$   
 $\rho$  — плотность, плотность заряда  
 $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения

- $\chi$  — толщина ионной атмосферы  
 $\psi$  — электрический потенциал  
 $\omega$  — частота  
 $\Gamma$  — поверхностная концентрация  
 $\Pi$  — осмотическое давление  
 $\phi$  — осмотический коэффициент  
 $\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi$  — Гальвани потенциал  
 $\Phi$  — число фаз  
 $\Phi$  — работа выхода  
 $\Phi$  — переменная величина, характеризующая смесь

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЧАСТИ III «ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ»

- $\tilde{A}$  — термодинамический напор вещества  $A$   
 $A_r$  — сродство химической реакции  
 $H_{sh}$  — количество информации по Шеннону  
 $i, j$  — индексы реакционных групп  
 $J$  — поток термодинамического параметра  
 $k$  — традиционная константа скорости реакции  
 $L_{ij}$  — коэффициент взаимности Онзагера  
 $\tilde{n}$  — термодинамический напор реакционной группы  
 $P$  — скорость диссипации энергии  
 $s$  — локальная плотность энтропии  
 $v$  — скорость реакции  
 $X$  — термодинамическая сила

#### Греческий алфавит

- $\alpha$  — индекс вещества  $A_{\alpha}$   
 $\gamma$  — коэффициент активности  
 $\varepsilon$  — «усеченная» константа скорости реакции  
 $\theta$  — степень заполнения центров адсорбции или активных центров катализатора  
 $\lambda_{\alpha}$  — коэффициент перехода от концентрации вещества  $A_{\alpha}$  к его термодинамическому напору  
 $\sigma$  — скорость производства энтропии  
 $\chi$  — корреляционный коэффициент Бренстеда — Поляни  
 $\Lambda_{ij}$  — коэффициент взаимности Хориути — Борескова — Онзагера  
 $\Pi$  — термодинамический потенциал  
 $\Sigma$  — индекс «брутто-превращения»  
 $\Phi$  — функция Ляпунова

**Значения физических постоянных, использованных в пособии, в системе единиц СИ**

Наименование	Обозначение	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	$c$	299792458	м/с
Электрическая постоянная	$\epsilon_0$	8,854	$10^{-12}$ Ф/м
Постоянная Планка	$h$	6,626	$10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Планка	$\hbar = h/(2\pi)$	1,054	$10^{-34}$ Дж·с
Элементарный заряд	$e$	1,602	$10^{-19}$ Кул
Масса электрона	$m_e$	9,109	$10^{-31}$ кг
Масса протона	$m_p$	1,672	$10^{-27}$ кг
Число Авогадро	$N_A$	6,022	$10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Газовая постоянная	$R$	8,314	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	$k$	1,380	$10^{-23}$ Дж·К <sup>-1</sup>
Число Фарадея	$F$	96485,3	Кул·моль <sup>-1</sup>
$\pi$	$\pi$	3,14159	—

# ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### ГЛАВА 1

## ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

**Классическая термодинамика** (дословно — «наука о движении теплоты») относится к разделу физических наук, в котором не рассматривается атомная структура материи. Ее основным объектом — взаимопревращения различных видов энергии с участием теплоты и работы. Объекты, с которыми имеют дело в химической термодинамике, обычно называют термодинамическими системами.

**Термодинамическая система** (далее — обычно просто «система») — совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией. Такая система характеризуется некоторым набором независимых параметров. Все тела вне указанной совокупности образуют **внешнюю среду**, которая обычно отделена от рассматриваемой системы реальной или гипотетической границей раздела. Внешнюю среду нередко целесообразно рассматривать как термодинамическую систему с определенными, четко оговоренными свойствами.

**Систему называют гетерогенной**, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Гетерогенную систему нередко называют также многофазной. Если между любыми частями системы нет поверхностей раздела, то систему называют **гомогенной** (она может быть неоднородной). Систему называют **однородной**, если во всей системе ее свойства одинаковы.

**Фаза** — часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешнего поля сил одинаковым химическим составом и одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. Например, осадок NaCl в водном растворе образует отдельную фазу. Если в осадке находятся несколько химически различных веществ, то каждое из них может образовывать свою фазу. Раствор над осадками представляет отдельную, жидкую фазу. Заметим, что от-

дельные кристаллы одного и того же вещества не образуют отдельных фаз: все кристаллы принадлежат к одной фазе.

**Температура** — физическая величина, характеризующая степень нагретости вещества. Для характеристики температуры в научной литературе используют две шкалы: термодинамическую (абсолютную) шкалу Кельвина (термодинамическая температура) и стоградусную шкалу Цельсия. Мера нагретости указывает направление перехода теплоты от более нагретого тела (с более высокой температурой) к менее нагретому (с более низкой температурой). Температура имеет статистическую природу.

**Термодинамические параметры** — величины, характеризующие состояние термодинамической системы. К ним относятся, например, давление ( $p$ ), температура ( $T$ ), объем ( $V$ ), а если система находится в магнитном или электрическом поле, то и магнитная индукция, и напряженность электрического поля соответственно, и т. д. Совокупность термодинамических параметров определяет состояние системы.

Различают экстенсивные и интенсивные термодинамические параметры.

**Экстенсивные термодинамические параметры** пропорциональны массе данной термодинамической системы или ее части (например, объем). Значение этих параметров для всей системы в целом равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы. Для экстенсивных параметров существенным понятием является количество вещества, которое представляет собой количество молей этого вещества.

**Интенсивные термодинамические параметры** не зависят от массы термодинамической системы (например температура, давление).

Параметры бывают внутренними и внешними. Внешние параметры не зависят от состояния системы и характеризуют состояние внешних тел. Примером являются объем, температура внешних тел и внешнее давление. Внутренние параметры (например температура системы) характеризуют состояние внутри термодинамической системы.

Важной характеристикой системы является ее энергия.

**Энергия** — это физическая величина, характеризующая способность системы производить работу. Энергия может существовать в различных формах. Например, из механики известно о существовании кинетической и потенциальной энергии у различных тел. Энергия может переходить из одной формы в другую, но суммарная энергия всех форм остается неизменной. В системе СИ в качестве единицы энергии используют Джоуль ( $1 \text{ Джоуль} = 1 \text{ Н} \cdot 1 \text{ м} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2$ ). Более детально понятие энергии будет рассмотрено ниже.

**Работа процесса** ( $w$ ) — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. В дифференциальной форме величину работы  $w$  можно записать так:

$$\delta w = \sum_i Y_i dX_i,$$

где  $Y_i$  — обобщенная сила,  $X_i$  — обобщенная координата. В качестве обобщенной силы может выступать давление, тогда обобщенная координата — объем. Если система находится в магнитном поле, то обобщенная сила — магнитная индукция, обобщенная координата — намагниченность единицы объема. В общем случае приращение работы не является полным дифференциалом. Поэтому здесь и далее приращение работы будет обозначаться с помощью символа « $\delta$ ». Полное количество работы в ходе некоторого процесса — это интеграл от  $\delta w$  по соответствующим координатам:

$$w = \int \sum_i Y_i dX_i.$$

**Работа считается положительной, если она совершается над системой, и отрицательной, если она совершается системой.**

**Теплота процесса ( $Q$  или, что чаще,  $q$ ) — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Работа при этом не совершается. Теплота считается положительной, если теплота поступает в систему, и отрицательной, если теплота отводится от системы.**

Такое правило знаков для теплоты и работы соответствует существующим рекомендациям ИЮПАК.

**Заметим, что и теплота, и работа сами по себе не являются энергиями: обе величины характеризуют только количество энергии, переданной от одних тел к другим.**

Например, поднимается груз на некоторую высоту. Во время подъема совершается работа. Но как только груз поднят, можно только сказать, что работа была затрачена, и определить ее величину. При этом сохраняется только потенциальная энергия груза, увеличенная за счет работы.

Аналогичным образом дело обстоит и с теплотой. Например, какое-то тело нагревается за счет передачи теплоты от другого более горячего тела. Пока идет процесс нагрева, можно сказать, сколько теплоты передается, но как только процесс нагрева закончен, можно говорить только об изменении энергии обоих тел. Согласно [1, стр. 120], «Теплота, как и работа, не является свойством системы. Поэтому о теплоте, как и о работе, можно говорить только в связи с процессом и во время процесса, который совершает система, но не в связи с ее состоянием». В некотором смысле понятия теплоты и работы напоминают Чеширского Кота: кота нет, а улыбка осталась; теплоты и работы нет, но значения величин остались.

**Термическая энергия — энергия системы, которая может быть передана другой системе в виде теплоты. Количество термической энергии, содержащейся в системе, равно количеству теплоты, которое нужно подвести, чтобы температура тела изменилась от 0 К до температуры, при которой тело находится при четко определенных иных термодинамических параметрах системы.**

В термодинамике выделяют несколько типов систем по их способности взаимодействовать с внешней средой.

**Изолированная система** — система, которая не обменивается с другими системами ни энергией, ни веществом.

**Закрытая (замкнутая) система** — система, обменивающаяся с другими системами или внешней средой только энергией.

**Открытая система** — система, в которой имеет место обмен веществом и энергией с другими системами или внешней средой.

**Адиабатная система** — система, в которой отсутствует теплообмен с другими системами.

**Термостат** — устройство, предназначенное для поддержания температуры закрытой системы. Термостат имеет очень большие размеры, и его температура практически не меняется при поступлении теплоты в термостат или при ее отводе. Термостат обладает бесконечным запасом термической энергии. (Термостат можно заменить окружающей средой.)

Отдельные части термодинамической системы могут представлять подсистемы различных типов. Представим запечатанный реакционный сосуд, помещенный в достаточно большой термостат, который, в свою очередь, окружен адиабатной оболочкой. В этом случае всю систему в целом следует считать изолированной. Реакционный сосуд может обмениваться только энергией с термостатом, и поэтому представляет собой закрытую систему. Если в реакционном сосуде происходит химическая реакция, сопровождающаяся, например, выпадением осадков, то любой мысленно выделенный маленький объем внутри реакционного сосуда будет представлять открытую систему по отношению к превращению или переносу веществ внутри системы.

**Термодинамический процесс** — изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров.

**Равновесное состояние** — состояние, в которое со временем приходит система за счет самопроизвольных (спонтанных) превращений при постоянных внешних условиях и характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты. Постоянство параметров во времени не должно быть связано с протеканием какого-либо процесса, внешнего по отношению к системе. Процесс перехода к равновесному состоянию системы имеет *динамический характер*.

**Равновесный процесс** — процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы. Равновесные состояния характеризуются отсутствием потоков теплоты и вещества. Отсутствие потоков теплоты и вещества обеспечивается постоянством температуры и давления внутри системы. Постоянство температуры системы обеспечивается термостатом. Все части системы обмениваются теплотой с термостатом. Как бы ни была мала теплопроводность между различными частями системы, со временем в равновесной системе температура всегда выравнивается. В ходе термодинамического процесса в системе возможно выделение или поглощение теплоты. Однако вследствие бесконечно медленного протекания обратимого процесса такое выделение теплоты

не может изменить температуру в отдельных частях системы. Температура системы и термостата одинакова во всех точках и постоянна. В равновесной системе потоки теплоты отсутствуют.

Ситуация с давлением несколько отлична от ситуации с температурой. В равновесной системе потоки вещества должны отсутствовать. Это достигается постоянством давления. Постоянство давления не означает, что давление во всех точках системы одинаково. Например, реагенты и продукты могут находиться в резервуарах с непроницаемыми оболочками при различных давлениях. Непроницаемость оболочек отдельных частей системы обеспечивает отсутствие самопроизвольного транспорта веществ.

В ходе транспорта веществ и выполнения работы давления в различных частях системы могут быть непостоянными.

**Обратимый термодинамический процесс** — процесс, в результате которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем. В результате проведения равновесного процесса в прямом и обратном направлении система и окружающая среда возвращаются в исходные состояния, что существенно отличает их от циклических неравновесных процессов. Необходимо отметить, что обратимых процессов, строго говоря, в природе не существует.

Можно представлять обратимый процесс как совокупность бесконечного числа бесконечно малых изменений, протекающих бесконечно медленно и в пределе приводящих к обратимому процессу. Обратимый процесс протекает через непрерывный ряд равновесных состояний.

Простым примером необратимого процесса служит процесс расширения газа в цилиндре, осуществляемый с помощью поршня. При расширении газа приходится преодолевать трение, создаваемое при движении поршня. Трение сопровождается выделением теплоты, которая поступает в окружающую среду. При проведении процесса в обратном направлении трение также будет иметь место, но выделяемая теплота опять будет поступать в окружающую среду. Поэтому процесс с трением необратим. Таким образом, обратимый процесс — это абстрактный идеальный процесс.

**Адиабатный процесс** — процесс, при котором система не получает теплоты извне и не отдает ее.

**Изохорный процесс** — процесс, происходящий при постоянном объеме системы.

**Изобарный процесс** — процесс, происходящий при постоянном давлении в системе.

**Изотермический процесс** — процесс, происходящий при постоянной температуре системы.

**Уравнение состояния системы** — функция, устанавливающая связь между термодинамическими параметрами системы. Например, давление газа — функция объема и температуры.

**Функция состояния** — функция, значение которой определяется только параметрами системы и которая не зависит от пути перехода системы в то или иное состояние. Например, давление идеального газа — однозначная функция количества вещества, объема и температуры. В то же время работа зависит от пути перехода системы в конечное состояние, поэтому она не является функцией состояния. При расчете изменений  $\Delta\Phi$ , любых функций состояния  $\Phi$  в любых процессах или реакциях принято следующее правило знаков: из величины  $\Phi$  для конечного состояния  $\Phi_{\text{кон}}$  вычитают величину  $\Phi$  для начального состояния  $\Phi_{\text{нач}}$ :

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{нач}}. \quad (1.1)$$

Для решения вопроса о том, является ли рассматриваемая величина функцией состояния или нет, существуют простые математические критерии. Напомним эти критерии на примере некоторой величины  $Z(X, Y)$ , зависящей от двух переменных —  $X$  и  $Y$ . При изменении  $X$  и  $Y$  ее приращение можно записать в следующем виде:

$$\delta Z(X, Y) = P(X, Y)dX + Q(X, Y)dY, \quad (1.2)$$

где  $P(X, Y)$  и  $Q(X, Y)$  — некоторые функции от  $X$  и  $Y$ . Если выражение (1.2) представляет собой полный дифференциал, то исследуемая величина будет представлять функцию состояния. Напомним, что необходимым и достаточным условием того, что выражение (1.2) — полный дифференциал, является равенство частных производных

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)_Y. \quad (1.3)$$

Нижние индексы при частных производных здесь и далее означают постоянство соответствующих величин. Например, выражение  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}$  означает, что вторая производная по  $\xi$  вычисляется при постоянном значении переменных  $T$  и  $p$ .

Отметим, что работа и теплота не являются функциями состояния. Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое величины работы и теплоты зависят от пути перехода.

**Идеальный газ** — газ, равновесное состояние которого описывается уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$pV = nRT, \quad (1.4)$$

где  $p$  — давление, Па;  $V$  — объем системы, м<sup>3</sup>;  $n$  — количество молей газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная в системе СИ 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  — термодинамическая температура (К).

Если давление выражать в барах (1 бар = 10<sup>5</sup> Па), объем — в м<sup>3</sup>, то уравнение (1.4) примет вид:

$$10^5 pV = nRT. \quad (1.5)$$

Иногда  $R$  выражают и в других единицах:  $R = 0,082$  л·атм/(моль·К), или  $R = 1,987$  кал/(моль·К). При этом, очевидно, размерности  $p$  и  $V$  будут другими.

Внутренняя энергия идеального газа, как это будет видно из дальнейшего, зависит только от температуры. Следовательно, у идеального газа:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (1.6)$$

## 1.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ

Классическая термодинамика является математически строгой наукой, построенной на нескольких постулатах. Эти постулаты называют началами или законами термодинамики, которые явились результатом многовекового опыта человечества, но не могут быть выведены теоретически. Постулаты термодинамики касаются в основном вопросов сохранения и передачи энергии.

**Внутренняя энергия системы ( $U$ )** — функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно сумме количества теплоты, переданной системе, и работы, совершенной над системой

$$\Delta U = q + w. \quad (1.7)$$

Внутреннюю энергию также называют термодинамической энергией. Из (1.7) следует, что теплота и работа являются единственными средствами передачи энергии в термодинамике. Если  $q = 0$  и  $w = 0$ , то энергетических изменений в системе не происходит.

В дифференциальной форме (1.7) можно представить в виде:

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (1.8)$$

Равенства (1.7) и (1.8) есть не что иное, как математическое выражение первого начала термодинамики.

**Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам.**

Внутренняя энергия представляет собой совокупность всех видов энергии, заключенных в рассматриваемой системе. К ним относятся, например, кинетическая энергия движения молекул, колебательная, вращательная, энергия электронного возбуждения молекул и т. п. В химических процессах существенную роль играет внутренняя энергия, содержащаяся в энергии химических связей, так как направление химического процесса во многом определяется характером изменения энергии химических связей.

Кинетическую энергию системы как целого обычно не включают в понятие внутренней энергии. Например, планета Земля движется в космическом пространстве с очень большой скоростью, но кинетическую энергию, связанную с этим движением, не включают в понятие внутренней энергии термодинамической системы.

Потенциальную энергию системы в поле тяжести также часто не включают в понятие внутренней энергии по ряду причин. В ряде процессов она не изменяется, а в ряде процессов ее изменение невелико. Так обстоит дело с большинством химических процессов. Например, поднятие одного моль воды на 100 м требует всего 18 Дж/моль ( $0,018 \text{ кг} \cdot 100 \text{ м} \cdot 9,8 \text{ м}^2/\text{с}^2 \approx 18 \text{ Дж/моль}$ ), что крайне мало по сравнению с энергией химических связей и теплового движения при обычных температурах. Поэтому в химических процессах потенциальная энергия часто роли не играет. Однако ее необходимо учитывать при обсуждении равновесий в столбе газа в атмосфере или воды в океане, растворимости веществ в океане, т. е. во многих процессах, происходящих в окружающей среде.

Первое начало термодинамики применимо к описанию как обратимых, так и необратимых процессов. В некоторых случаях можно воздействовать на систему таким образом, чтобы необратимый термодинамический процесс протекал обратимым путем. Для этого, как правило, систему необходимо снабжать специальным устройством для совершения работы. Для пояснения этого утверждения удобно рассмотреть передачу теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу. Если оба тела привести в соприкосновение, то будет происходить самопроизвольный процесс передачи теплоты от одного тела к другому до тех пор, пока температуры обоих тел не сравняются. Этот процесс носит необратимый характер, так как проведение процесса в обратном направлении без совершения работы невозможно. Тем не менее, процесс передачи теплоты можно сделать обратимым, если для этого использовать тепловую машину, например, на основе цикла Карно с идеальным газом. В этом случае система наряду с передачей теплоты будет совершать определенную работу, которая в обратном процессе может быть использована для передачи теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Это не означает, что нельзя изменить температуру тела от  $T_1$  до  $T_2$  в обратимом процессе без использования тепловых машин. Для этого можно, например, последовательно приводить тело в тепловой контакт с термостатами, температура которых на бесконечно малое значение превосходит температуру нагреваемого тела.

Работа системы может быть связана как с механической работой расширения ( $-pdV$ ), так и с другими ее типами (например, работой против электрического поля и т. п.). Поэтому в общем случае:

$$\delta w = -pdV + \delta \tilde{w}, \quad (1.9)$$

где  $\delta \tilde{w}$  — работа помимо работы расширения. Величину  $\tilde{w}$  будем называть полезной работой и обозначать так:

$$\tilde{w} = w_{\text{пол}}.$$

Заметим, что в последние годы в англоязычной литературе появился и иной термин для работы помимо работы расширения — *non-expansion work* [2. С. 50].

Первое начало будем записывать в виде:

$$U = \delta q - pdV + \delta w_{\text{пол}}. \quad (1.10)$$

В системах, в которых протекают химические реакции, для получения полезной работы обычно применяют специальные инструменты (например электроды). Если таковые отсутствуют, то полезная работа не совершается и  $\delta w_{\text{пол}} = 0$ . В этом случае математическое выражение первого начала термодинамики выглядит так:

$$dU = \delta q - pdV. \quad (1.11)$$

Очевидно, что для адиабатного процесса  $\delta q = 0$ , и поэтому:

$$dU = -pdV. \quad (1.12)$$

В этом случае работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии.

Для изохорного процесса  $V = \text{const}$ , поэтому  $dV = 0$  и  $\delta q_v$  является полным дифференциалом:

$$\delta q_v = dU. \quad (1.13)$$

Для изобарного процесса  $p = \text{const}$ , и поэтому  $pdV = d(pV)$ . Из (1.11) следует, что выражение

$$\delta q_p = dU + pdV = d(U + pV) \quad (1.14)$$

в изобарном процессе также является полным дифференциалом. Поэтому величине  $U + pV$  соответствует функция состояния, которую называют энтальпией  $H$ :

$$H = U + pV. \quad (1.15)$$

Количество теплоты, которое поглощается либо выделяется в ходе изобарного процесса, равно изменению энтальпии системы.

Энтальпия является одной из фундаментальных термодинамических функций. Несмотря на то, что она имеет размерность энергии и включает в себя внутреннюю энергию, энтальпия как таковая энергией не является. В том, что энтальпия не является энергией, легко можно убедиться, рассматривая процесс нагрева идеального газа при постоянном объеме. В этом случае:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p. \quad (1.16)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и ее изменение равно  $\Delta U$ . Второе слагаемое в (1.16),  $V\Delta p$ , характеризует дополнительное изменение энтальпии, но не энергии.

Используя (1.10), получаем аналогичное выражение с участием энтальпии для процесса, протекающего при постоянном давлении с совершением работы помимо расширения:

$$dH_p = \delta q + \delta w_{\text{пол}}. \quad (1.17)$$

В интегральной форме из уравнения (1.17) получаем:

$$\Delta H_p = q + w_{\text{пол}}. \quad (1.18)$$

Если работа помимо расширения не производится, то теплота процесса равна изменению энтальпии.

Из уравнения (1.18) можно сделать вывод, что количество энергии, которое может произвести система в условиях постоянства температуры и давления ( $\Delta H$ ), равно сумме произведенных теплоты и работы. Это совершенно правильно. Однако из (1.18) можно сделать и другой, на первый взгляд очевидный, вывод, что источником энергии для производства теплоты и полезной работы является энергия, выделяемая в результате протекания процесса, например энергия, выделяемая в ходе химической реакции. Тем не менее, несмотря на кажущуюся очевидность последнего вывода, реальная ситуация не такова. Это будет детально рассмотрено в главе 7.

**Теплоемкость ( $C$ )** — отношение количества теплоты  $\delta q$ , полученного или отданного системой, телом или веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры  $dT$  системы:

$$C(T) = \frac{\delta q}{dT}. \quad (1.19)$$

При постоянном давлении:

$$C_p(T) = \frac{\delta q_p}{dT}, \quad (1.20)$$

а если исследуемая система находится при постоянном объеме, то:

$$C_V(T) = \frac{\delta q_V}{dT}. \quad (1.21)$$

Что же касается теплоемкости, то она может зависеть от температуры. Это обычно связано с размораживанием внутренних степеней свободы молекул, например, колебательных, при повышении температуры.

### 1.3. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

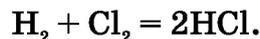
В этом разделе будут кратко рассмотрены причины, побуждающие различные физические и химические процессы к самопроизвольному протеканию. Под **самопроизвольными процессами** понимают такие процессы, которые протекают без подвода энергии от внешнего источника. Большинство химических реакций, с которыми приходится иметь дело, протекает самопроизвольно при создании определенных условий — температуры, давления и т. п. Иногда для ускорения протекания процесса требуется соответствующий катализатор.

Простейшим физическим процессом, который протекает самопроизвольно и с которым очень часто приходится иметь дело — это процесс

передачи теплоты от более горячего тела к более холодному. Например, если привести в контакт два куска металла, один из которых горячий, а другой холодный, то температура обоих металлов со временем сравняется. Такой процесс теплопередачи происходит в отсутствие каких-либо внешних сил или устройств, вызывающих процесс переноса теплоты. Будем предполагать, что рассматриваемая система изолирована и теплопередача в окружающую среду отсутствует. Следовательно, часть внутренней энергии одного металла передана другому, но полная внутренняя энергия системы при этом не меняется.

Более высокая температура одного из металлов свидетельствует о большем числе возбужденных колебательных состояний атомов. Возбужденные колебательные состояния могут локализоваться на отдельных атомах в металле. Но в начальном состоянии возбужденные колебания распределяются среди меньшего количества атомов только внутри горячего металла. Количество таких возможных распределений обозначим через  $W_1$ . В результате выравнивания температуры это же количество возбуждений будет распределено среди гораздо большего числа атомов. Число новых возможных распределений энергии возбужденных атомов обозначим через  $W_2$ . Ясно, что  $W_2 > W_1$ . Отсюда следует вывод: в результате самопроизвольного процесса система переходит в состояние с возможно большим числом распределений (конфигураций), в котором  $W = W_{\text{макс}}$ . Количество вариантов распределения энергии, а также расположения атомов и молекул в пространстве называется термодинамической вероятностью  $W$ . В статистической термодинамике термодинамическая вероятность  $W$  соответствует максимально возможному числу квантовых состояний, заполняемых при данной температуре.

В качестве примера самопроизвольного химического процесса рассмотрим получение хлористого водорода в газообразной смеси хлора и водорода. Поместим эту смесь в жесткий изолированный сосуд (реактор). В реакторе начнет самопроизвольно образовываться хлористый водород:



В ходе этого процесса происходит перераспределение энергий химических связей: сумма энергий связей молекул хлора и водорода меньше суммы энергий связей в двух молекулах хлористого водорода. Обозначим разность энергий связей через  $\Delta D$ :

$$\Delta D = 2D(\text{HCl}) - D(\text{H}_2) - D(\text{Cl}_2),$$

где  $D(\text{HCl})$ ,  $D(\text{H}_2)$  и  $D(\text{Cl}_2)$  — энергии связей в соответствующих молекулах.

В результате реакции происходит выделение энергии  $\Delta D$ , которое расходуется на нагрев исходных веществ и продуктов реакции. Однако это обстоятельство не должно было бы служить основанием для самопроизвольного протекания реакции: внутренняя энергия системы не меняется, так как система полностью изолирована. Таким образом, энергия системы постоянна, а процесс идет. Причина самопроизвольного протекания процесса только в том, что термодинамическая система стремится

занять состояние, характеризующееся наибольшей термодинамической вероятностью.

Вероятность того или иного состояния системы контролируется числом способов, которым можно реализовать рассматриваемое энергетическое состояние системы. Например, в исходном состоянии интересующая нас часть внутренней энергии, равная  $\Delta D$ , была заключена только в энергии химических связей молекул водорода и хлора. Число способов, которым можно было распределить эту энергию  $\Delta D$  среди исходных молекул, мало отличается от единицы. По мере протекания реакции температура системы за счет выделяющейся энергии растет, и растет число способов, которым можно выделившуюся часть энергии  $\Delta D$  распределить между молекулами системы: молекулы исходных веществ и конечных продуктов могут находиться в различных вращательных, колебательных состояниях и иметь различную поступательную энергию. Таким образом, число вариантов распределения выделяющейся энергии резко возрастает. А чем больше число таких вариантов, тем выше термодинамическая вероятность.

Итак, если в изолированной системе протекает самопроизвольный процесс, то число способов реализации состояния системы возрастает, и когда оно достигает максимально возможного значения, процесс прекращается. В принципе из сказанного не следует, что реакция, протекая в изолированной системе, не может в какой-то момент времени начать протекать в обратном направлении, например, с образованием исходной смеси хлора и водорода, но вероятность такого события ничтожно мала и эту возможность не имеет смысла рассматривать.

Если реактор не изолирован, а находится в термостате большой (бесконечной) тепловой емкости, то все предыдущие рассуждения применимы к объединенной системе реактор + термостат, которая может быть рассмотрена как изолированная. Заметим, что в зависимости от условий в качестве термостата можно рассматривать комнату, в которой протекает химическая реакция, планету Земля или всю Вселенную.

**Самопроизвольное протекание химической реакции не обусловлено никакими движущими силами [2]: химическая реакция протекает только потому, что система переходит от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию.**

Величина термодинамической вероятности  $W$  и ее возможные изменения при изменении состояния системы говорят о способности системы к самопроизвольному превращению в изолированной системе. Для количественной характеристики системы обычно используют не саму величину  $W$ , а ее натуральный логарифм, умноженный на постоянную Больцмана  $k$ :

$$S = k \ln W, \quad (1.22)$$

где  $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Величину  $S$  называют **энтропией**. Так как число способов, которым можно реализовать то или иное состояние при заданных температуре,

объеме и количестве вещества, не зависит от пути перехода в него, то энтропия является функцией состояния системы. Она определяет направление самопроизвольных процессов в изолированной системе: **энтропия изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса непрерывно возрастает:**

$$dS > 0. \quad (1.23)$$

Этот вывод довольно легко распространить и на неизолированные системы, если реакции происходят в термостатах достаточно большого размера, внешняя оболочка которых может рассматриваться как изолирующая. Таким образом, если в понятие системы включить не только конкретный аппарат, в котором происходит реакция, но и внешнюю среду, которую можно считать заключенной в изолирующую оболочку, то можно утверждать, что все самопроизвольные процессы сопровождаются возрастанием энтропии. Это утверждение следует понимать так: сумма энтропий системы и термостата должна обязательно возрастать, но энтропия отдельной части может как возрастать, так и уменьшаться.

Если изолированная система находится в равновесии или в ней протекает равновесный обратимый процесс, то изменения энтропии не происходит:

$$dS = 0. \quad (1.24)$$

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из термостата и подсистемы. Подсистему можно рассматривать как закрытую систему, которая обменивается с термостатом теплотой. Если подсистема получит некоторое количество теплоты  $\delta q$ , то энтропия подсистемы возрастет, т. к. возрастет число состояний, между которыми можно распределить полную энергию подсистемы. Рассмотрение термодинамических равновесных процессов в закрытой подсистеме, например с помощью цикла Карно (см., например, [2]), позволяет найти уравнение для изменения энтропии при поступлении в подсистему теплоты из термостата:

$$d_e S = \delta q / T. \quad (1.25)$$

Одновременно в подсистеме может протекать самопроизвольный процесс, который также приводит к возрастанию энтропии, но уже в силу внутренних причин. Для такого изменения энтропии используют обозначение  $d_i S$  ( $d_i S > 0$ ). Полное изменение энтропии подсистемы можно представить в виде:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1.26)$$

В случае протекания обратимого процесса  $d_i S = 0$ :

$$dS = d_e S = \delta q / T, \quad (1.27)$$

а в случае протекания внутренних необратимых процессов —

$$dS > d_e S = \delta q / T. \quad (1.28)$$

В общем случае можно написать:

$$dS \geq \delta q / T. \quad (1.29)$$

Знак «>» характеризует необратимый процесс, а знак «=» — обратимый процесс.

Выражение (1.29) носит фундаментальный характер и представляет собой математическую формулировку **второго начала термодинамики**.

Существует еще несколько формулировок второго закона термодинамики, которые полностью эквивалентны между собой. Так, хорошо известна **формулировка Томсона** — невозможно создать циклически осуществляемый процесс получения работы за счет охлаждения некоторого тела без изменений в окружающей среде, т. е. невозможно создать **вечный двигатель второго рода**. **Формулировка Клаузиуса** — теплота не переходит сама собой от менее нагретого тела к более нагретому телу.

В некоторых случаях вместо неравенства (1.29) используют равенство, добавляя в правую часть дополнительное положительное выравнивающее слагаемое  $\delta q'/T$  ( $\delta q' \geq 0$ ) [4]:

$$dS = \delta q/T + \delta q'/T. \quad (1.30)$$

Очевидно, что это выравнивающее слагаемое характеризует величину  $d_i S$ . При этом величину  $\delta q'$  называют **некомпенсированной теплотой**. Она является математической величиной, не имеющей отношения к реальной теплоте.

С учетом (1.30) изменение внутренней энергии (1.8) запишем в виде:

$$dU = TdS + \delta w - \delta q'. \quad (1.31)$$

В случае обратимого процесса ( $\delta q' = 0$ ) получаем:

$$dU = TdS + \delta w. \quad (1.32)$$

Если работа сводится только к работе расширения, то в обратимом процессе:

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.33)$$

Рассмотрим некоторые примеры расчета количества энтропии.

1. **Изменение энтропии системы в ходе фазового превращения**. Равновесные фазовые превращения (испарение, возгонка, плавление и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления. Эти процессы возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на протекание процесса. Тогда:

$$\delta q_p = \Delta_\phi H, \quad (1.34)$$

где  $\Delta_\phi H$  — изменение энтальпии при фазовом переходе (индекс «ф» указывает на процесс фазового перехода). Для величины энтропии при переходе из одного фазового состояния (состояние 1) в другое (состояние 2) получаем:

$$\Delta_\phi S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T_\phi} \int_1^2 \delta q = \frac{\Delta_\phi H}{T_\phi}. \quad (1.35)$$

2. Изменение энтропии системы при изменении температуры системы от  $T_1$  до  $T_2$  в отсутствие фазовых переходов.

При постоянном давлении:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)dT}{T}. \quad (1.36)$$

При возможности пренебречь зависимостью теплоемкости системы от температуры получаем:

$$\Delta S \approx C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.37)$$

Аналогично при постоянном объеме:

$$\Delta S \approx C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.38)$$

3. Изменение энтропии идеального газа при переходе из одного состояния в другое. Рассмотрим изменение энтропии одного моля идеального газа при переходе из состояния 1 с параметрами  $T_1, V_1$  в состояние 2 с параметрами  $T_2, V_2$ . Заметим, что для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема. Следовательно,

$$dU = C_v dT. \quad (1.39)$$

Для величины изменения энтропии находим:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{C_v dT + (RT/V)dV}{T}. \quad (1.40)$$

Если  $C_v$  не зависит от температуры, то:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.41)$$

При изотермическом расширении идеального газа в вакуум имеем:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (1.42)$$

Процесс носит необратимый характер, поскольку для него  $\delta q = 0$ , но  $\Delta S > 0$ .

Так как энтропия является функцией состояния, то величина ее изменения не зависит от обратимости или необратимости процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Это видно на примере изотермического необратимого расширения идеального газа в вакуум.

При температуре абсолютного нуля большинство чистых веществ находятся в кристаллическом состоянии. Энергия этих кристаллов соответствует самому низкому энергетическому состоянию, которое возможно для системы. Это означает, что оно может реализоваться только од-

ним единственным способом, т. е.  $W = 1$ . Поэтому в соответствии с выражением (1.22) энтропия большинства чистых кристаллических веществ при температуре абсолютного нуля обращается в нуль. Это можно рассматривать как формулировку третьего начала термодинамики. Отклонения от этого правила иногда наблюдаются [5].

Третье начало термодинамики, в отличие от первого и второго, не опирается на независимый постулат и может быть обосновано статистической физикой, использующей квантовую теорию вещества.

#### 1.4. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Согласно (1.33), в обратимом процессе при отсутствии полезной работы:

$$TdS = dU + pdV. \quad (1.43)$$

Уравнение (1.43) представляет собой основное термодинамическое равенство. Оно содержит пять переменных, характеризующих систему:  $S, U, T, p, V$ . Из этих пяти переменных три величины —  $T, p$  и  $V$  — могут быть определены экспериментально. Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  можно измерить в некоторых случаях экспериментально при условии постоянства объема. Величину  $S$  на основе экспериментальных данных непосредственно измерить нельзя. Поэтому пять переменных в основном термодинамическом равенстве неэквивалентны: величина изменения энтропии рассчитывается при наличии информации об остальных четырех переменных.

Из оставшихся четырех величин —  $T, p, V$  и  $U$  — лишь две можно считать независимыми. Например, в качестве независимых параметров можно использовать  $V$  и  $T$ . Оставшиеся две величины —  $p$  и  $U$  — необходимо выразить через независимые параметры  $V$  и  $T$ .

Обычно поступают следующим образом. Задают значения двух переменных, например,  $V$  и  $T$ . Затем задают уравнение состояния вещества:

$$f(p, V, T) = 0, \quad (1.44)$$

например, уравнение Клапейрона — Менделеева для идеального газа (в наиболее простом случае), и задают зависимость внутренней энергии системы от объема и температуры:

$$U = U(T, V) \quad (1.45)$$

$$\text{(или } C_v(T), \text{ или } C_p(T)\text{).}$$

Уравнение типа (1.44) называют термическим уравнением состояния (ТУС) вещества, а уравнение типа (1.45) — калорическим уравнением состояния (КУС). Термическое и калорическое уравнения состояния системы обычно выбираются на основании опытных данных или из теоретических соображений.

Использование функций вида  $U(T, V)$  не всегда удобно, так как не все термодинамические параметры можно выразить через эти функции. По-

этому для получения термодинамических функций на практике чаще используют характеристические функции.

**Характеристической называют такую функцию состояния независимых параметров, посредством которой и ее производных по этим параметрам могут быть выражены все термодинамические свойства системы.**

Характеристические функции получают исходя из основного термодинамического равенства. Характеристических функций можно написать много: любая величина, являющаяся полным дифференциалом и удовлетворяющая основному термодинамическому равенству, будет характеристической функцией. Например, непосредственно из уравнения (1.43) следует, что характеристическими функциями являются  $U(S, V)$ ,  $S(U, V)$ ,  $V(S, U)$ . Действительно, легко убедиться, что функция  $U(S, V)$  характеристическая. В этом случае величины  $p$  и  $T$  определяются из уравнения (1.43):

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V. \quad (1.46)$$

При этом энтальпия, например, будет определяться выражением:

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V. \quad (1.47)$$

Прибавляя и вычитая из равенства (1.43) величину  $Vdp$ , можно получить уравнение с участием энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1.48)$$

Исходя из этого уравнения, можно написать характеристические функции  $H(S, p)$ ,  $S(H, p)$ ,  $p(S, H)$ . Прибавляя и вычитая из (1.43) и (1.48) величину  $SdT$ , можно найти еще ряд характеристических функций.

Эти же характеристические функции можно найти с использованием **преобразований Лежандра**. Действительно, дифференциал функции  $\Phi$ , зависящей от переменных  $x, y, z, \dots$ , можно записать так:

$$d\Phi = Xdx + Ydy + \dots,$$

где  $X, Y, \dots$  — некоторые функции переменных  $x, y, z, \dots$ . Преобразование Лежандра  $L(\Phi)$  имеет вид:

$$L(\Phi) = \Phi - Xx,$$

при этом

$$dL(\Phi) = -xdX + Ydy + \dots$$

Например,

$$dU = TdS - pdV.$$

Применим к функции  $U$  преобразование Лежандра:

$$L(U) = U - TS,$$

и получим новую характеристическую функцию:

$$dL(U) = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV.$$

Среди множества характеристических функций наиболее важными являются следующие:

$$U = U(S, V),$$

$$H = H(S, p) = U + pV, \quad (1.49)$$

$$A = A(T, V) = U - TS,$$

$$G = G(T, p) = H - TS = U - TS + pV = A + pV.$$

Пары переменных  $(S, V)$  для  $U$ ,  $(S, p)$  — для  $H$ ,  $(T, V)$  — для  $A$  и  $(T, p)$  — для  $G$  далее будем называть **стандартными переменными** для соответствующих характеристических функций.

Согласно ИЮПАК, функцию  $A$  нужно называть **энергией (функцией) Гельмгольца**; функцию  $G$  — **энергией (функцией) Гиббса**. В данной книге в основном будут использоваться термины «функция Гельмгольца» и «функция Гиббса» в соответствии с [6–10]. Обсуждение этих понятий смотрите в главе 7.

Процессы, происходящие с уменьшением функции Гиббса (Гельмгольца), называют **экзергоническими** (или **экзергонными**); процессы, протекающие с возрастанием этих функций, называют **эндергоническими** (или **эндергонными**).

Приведем некоторые полезные соотношения, получаемые с помощью функции Гиббса:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (1.50)$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p, \quad A = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

Наряду с функциями (1.49) иногда используют функции Массье ( $J$ ) и Планка ( $Y$ ):

$$J(T, V) = -A/T, \quad (1.51)$$

$$Y(T, p) = -G/T. \quad (1.52)$$

Обе упомянутые функции также являются характеристическими.

В качестве примера нехарактеристической функции рассмотрим  $U(T, V)$ , зависящую от  $T$  и  $V$ , а не от стандартных переменных  $S$  и  $V$ . Действительно, попробуем найти, зная  $U(T, V)$ , энтропию системы. Для этого разделим (1.45) на  $dT$ :

$$\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} - p \frac{dV}{dT}. \quad (1.53)$$

Полагая  $V = \text{const}$  и, следовательно,  $dV = 0$ , получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (1.54)$$

что позволяет получить уравнение для нахождения энтропии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = (1/T) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.55)$$

Интегрируя это уравнение, находим:

$$S = \int (1/T) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \varphi(V), \quad (1.56)$$

где в выражение для энтропии входит неизвестная функция объема  $\varphi(V)$ . Таким образом, функция  $U(T, V)$  не является характеристической: величина энтропии определяется через  $U(T, V)$  с помощью интегрального соотношения с точностью до неизвестной функции  $\varphi(V)$ .

Перечисленные в (1.49) функции  $U$ ,  $H$ ,  $A$  и  $G$  называют **фундаментальными функциями**. Они широко используются при описании химических процессов.

Выражение (1.43) позволяет выразить дифференциалы этих функций через приращение стандартных переменных:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV, \\ dH &= TdS + Vdp, \\ dA &= -SdT - pdV, \\ dG &= -SdT + Vdp. \end{aligned} \quad (1.57)$$

К фундаментальным функциям следует относить и энтропию.

## 1.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНАМИ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ

Термодинамические соотношения полезны тем, что они связывают различные величины друг с другом, а также с экспериментально определяемыми параметрами. Такие соотношения можно получать различными способами.

Наиболее простой способ — замена переменных. Предварительно удобно вывести ряд математических соотношений, которые будут использованы в дальнейшем.

1. Если имеется выражение для полного дифференциала:

$$dZ = P(X, Y)dX + Q(X, Y)dY,$$

то можно сразу написать следующие уравнения:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = P(X, Y), \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = Q(X, Y), \quad \left(\frac{\partial P}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)_Y. \quad (1.58)$$

Применяя соотношения (1.58) к (1.57), получаем:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \\
\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \\
\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,
\end{aligned} \tag{1.59}$$

Последние равенства справа в строчках в формулах (1.59) называют соотношениями Максвелла.

К этим уравнениям полезно добавить выражения для теплоемкостей:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \tag{1.60}$$

которые следуют из уравнений (1.16), (1.17), (1.22) и (1.23).

Используя из (1.59) выражения для  $S$ , получаем уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$A = U - TS = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \tag{1.61}$$

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \tag{1.62}$$

которые часто используют в конкретных расчетах.

2. Энтропию можно рассматривать как функцию пар переменных  $T$  и  $V$ ,  $T$  и  $p$  или  $p$  и  $V$ :

а) пусть  $S = S(T, V)$ . В этом случае для  $dS$  можно записать:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Используя соотношения (1.59) и (1.60), получаем:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \tag{1.63}$$

Из последнего уравнения можно найти:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V; \tag{1.64}$$

б) пусть  $S = S(T, p)$ . Поступая аналогичным образом, получаем:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{1.65}$$

Отсюда находим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (1.66)$$

Из уравнения (1.63) легко получить соотношение  $C_p$  и  $C_v$ . Если процесс происходит при постоянном давлении, то, разделив обе части уравнения (1.65) на  $dT$ , при  $p = \text{const}$  найдем:

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.67)$$

Для идеального газа получаем:

$$C_p = C_v + R; \quad (1.68)$$

в) пусть  $S = S(p, V)$ . В этом случае:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \\ &= \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV. \end{aligned} \quad (1.69)$$

При выводе выражения (1.69) было применено правило нахождения частной производной для сложной функции  $F(X, Y)$ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y. \quad (1.70)$$

Здесь  $Z$  — другая переменная.

3. Удобно использовать известное математическое соотношение для связанных между собой трех переменных  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , следующее из простых соображений:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -1. \quad (1.71)$$

Действительно, рассмотрим функцию двух переменных  $Z = Z(X, Y)$ . При этом для  $dZ$  справедливо соотношение:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY. \quad (1.72)$$

Если  $Z$  положить равным  $\text{const}$ , то  $dZ = 0$  и величины  $dX$  и  $dY$  оказываются связанными:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z, \quad (1.73)$$

откуда и вытекает равенство (1.71), поскольку:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1 / \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z. \quad (1.74)$$

4. Рассмотрим теперь метод замены переменных, который будем сочетать с первыми тремя приемами. Например, требуется найти  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ .

Следовательно, величину  $U$  в этом выражении необходимо рассматривать как функцию  $T$  и  $p$ , и поэтому дифференциал  $dU$  будет иметь вид:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT. \quad (1.75)$$

В то же время стандартными переменными для функции  $U$  являются переменные  $S$  и  $V$ . Поэтому следует рассматривать переменные  $S$  и  $V$  как функции от  $T$  и  $P$ . Дифференциал  $dU$  в этом случае выразится так:

$$\begin{aligned} dU &= TdS(T, p) - pdV(T, p) = \\ &= T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \right] - p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = \\ &= - \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp + \left[ C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Из сравнения уравнений (1.75) и (1.76) следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (1.77)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Зачастую используют и такой прием. Если нужно найти производную  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ , то сначала разделим первое уравнение в (1.59) на  $dp$ , а затем потребуем постоянства температуры. При этом получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1.78)$$

5. Наряду с упомянутыми приемами можно использовать также так называемый «метод якобианов», который является наиболее общим математическим методом замены переменных. Якобианом называют выражение вида:

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial U}{\partial X} & \frac{\partial U}{\partial Y} \\ \frac{\partial V}{\partial X} & \frac{\partial V}{\partial Y} \end{vmatrix} = \frac{\partial U}{\partial X} \frac{\partial V}{\partial Y} - \frac{\partial V}{\partial X} \frac{\partial U}{\partial Y}. \quad (1.79)$$

Метод якобианов удобно использовать при замене переменных, применяя следующее соотношение, в котором легко убедиться непосредственно:

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(L, M)} \cdot \frac{\partial(L, M)}{\partial(X, Y)}, \quad (1.80)$$

где  $L$  и  $M$  — некоторая пара переменных.

Из соотношения (1.79), которое часто используют на практике, вытекает также следующее важное соотношение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y = \frac{\partial(U, Y)}{\partial(X, Y)}. \quad (1.81)$$

При применении метода якобианов следует иметь в виду и такое полезное соотношение:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1. \quad (1.82)$$

Это означает, что пара переменных  $T$  и  $S$  эквивалентна паре переменных  $p$  и  $V$ .

При операциях замены переменных удобен также и ряд следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T, S)}{\partial(\dots)} &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} \cdot \frac{\partial(p, V)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(\dots)}, \\ \frac{\partial(S, V)}{\partial(\dots)} &= \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots)}, \\ \frac{\partial(S, p)}{\partial(\dots)} &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(T, p)}{\partial(\dots)} = \frac{C_p}{T} \frac{\partial(T, p)}{\partial(\dots)}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

Следует отметить, что методом якобианов удобно пользоваться на начальных стадиях каких-либо сложных вычислений, чтобы быстрее перейти к стандартным переменным. Например:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_H &= \frac{\partial(G, H)}{\partial(A, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(T, p)}{\partial(A, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, p)} / \frac{\partial(A, H)}{\partial(T, p)} = \\ &= \begin{pmatrix} -S & V \\ C_p & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T \\ C_p & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.84)$$

Дальше — как обычно.

Приведенный пример показывает, что вычисления резко ускоряются и упрощаются, если сразу перейти к наборам стандартных переменных. В качестве таких наборов наиболее употребительны пары стандартных,

экспериментально наблюдаемых переменных  $T$ ,  $p$  или  $T$ ,  $V$ . Отметим, однако, что при вычислении производных по стандартным переменным метод якобианов особых преимуществ не дает.

### Самостоятельные упражнения

1. Убедиться в справедливости выражений:

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(L, M)} \cdot \frac{\partial(L, M)}{\partial(X, Y)}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y = \frac{\partial(U, Y)}{\partial(X, Y)}, \quad \frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = 1 / \frac{\partial(X, Y)}{\partial(U, V)}.$$

2. Закончить вычисление (1.85).

3. Выразить через экспериментально наблюдаемые величины производные:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U.$$

4. Для энтальпии стандартными переменными являются  $S$  и  $p$ . Считая, что  $C_p = \text{const}$ , найти в явном виде выражение  $H = H(S, p)$  для идеального газа.

5. Для идеального газа, теплоемкость которого не зависит от температуры, получить выражения для  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$  и  $S$ .

6. Энергия равновесного теплового излучения в замкнутом объеме зависит от температуры стенок и от величины объема. Известно, что давление излучения равно  $1/3$  от величины энергии в единице объема. Показать, что при этом для единицы объема выражения для энергии и энтропии имеют вид:

$$U = aT^4, \quad S = (4/3)aT^3,$$

где  $a$  — константа.

7. Показать, что:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

8. Проанализировать качественное поведение зависимостей  $U(S, V)$ ,  $H(S, p)$ ,  $A(T, V)$  и  $G(T, p)$  при постоянном значении одной из двух стандартных переменных.

9. Термодинамическая величина  $\Phi$  может зависеть от любой пары переменных из набора  $p$ ,  $V$  и  $T$ . Обозначим переменные  $p$ ,  $V$  и  $T$  через  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  в любом порядке. Установить связь между производными  $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Y$  и  $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Z$ . Результат применить к производным  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  и  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$ .

## Литература

1. *Кричевский, И. Р.* Понятие и основы термодинамики. М. : Химия, 1970. С. 441.
2. *Atkins, P., de Paula, J.* Physical Chemistry, 9<sup>th</sup> edition, Oxford: Oxford University Press, 2010. P. 972.
3. *Craig, Norman C.* Let's Drive "Driving Force" Out of Chemistry. J. Chem. Ed., Vol. 82, No. 6, p. 827–828 (2005). DOI: 10.1021/ed082p827
4. *Пригожин, И., Дефэй, Р.* Химическая термодинамика. М. : Бином, 2010. С. 533.
5. *Левич, В. Г.* Введение в статистическую физику. М. : Гос. изд. технико-теоретической литературы. С. 529.
6. *Крэбтри, Б., Тейлор, Д. В.* Биохимическая термодинамика, под ред. М. Джоунс. М. : Мир, 1982. С. 373–426.
7. *Хейвуд, Р.* Термодинамика равновесных процессов. М. : Мир, 1983. С. 496.
8. *Lover, S., chem1 virtual textbook.* Электронный ресурс:  
<http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>
9. *Strong, L. E., Halliwell, H. F.* An Alternative to Free Energy Undergraduate Instruction // J. Chem. Educ. 1970. Vol. 47, pp. 347–352. DOI: 10.1021/ed047p347.
10. *Бажин, Н. М., Пармон, В. Н.* Начала физической химии. М. : Инфра, 2015. С. 332.

# ГЛАВА 2

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ

В системах, в которых протекают химические реакции, важной величиной является глубина протекания каждой из реакций. Для характеристики глубины протекания реакции используют специальный параметр, который называют **химической переменной** («переменной де Донде», степенью протекания (или полноты) реакции, координатой реакции, числом пробегов реакции и т. п.). Для ее определения рассмотрим сначала систему, в которой происходит только одна химическая реакция:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (2.1)$$

где  $A_i$  — химическая формула  $i$ -го вещества,  $\nu_i$  — величина соответствующего стехиометрического коэффициента. При такой записи химических уравнений значения стехиометрических коэффициентов положительны у продуктов реакции и отрицательны — у исходных веществ.

Из стехиометрического уравнения химической реакции следует, что изменения количеств веществ, принимающих участие в реакции, связаны друг с другом. (Под словами «количество вещества» здесь и далее будем понимать количество молей этого вещества.) Действительно, пусть количество вещества  $A_k$  в результате протекания реакции на некоторую глубину изменится на величину  $\Delta n_k$ . Тогда изменение количества любого, например  $i$ -го, вещества изменится на величину  $\Delta n_i$ , равную:

$$\Delta n_i = \Delta n_k \cdot \nu_i / \nu_k. \quad (2.2)$$

Из этого уравнения видно, что:

$$\Delta n_i / \nu_i = \Delta n_k / \nu_k. \quad (2.3)$$

Следовательно, отношение изменения количества любого вещества, участвующего в реакции, к величине стехиометрического коэффициента, стоящего при химической формуле этого же вещества в уравнении реакции, не зависит от природы вещества, а характеризует только глубину протекания реакции. Это отношение и называют **химической переменной**  $\xi$ :

$$\xi = \Delta n_i / \nu_i. \quad (2.4)$$

Размерность величины  $\xi$  — моль. Для описания состояния системы обычно полагают, что величина  $\xi$  в начальном состоянии равна нулю.

В дальнейшем величина  $\xi$  может принимать как положительные значения, если реакция протекает в прямом направлении, так и отрицательные, если реакция идет в обратном направлении.

Химическую переменную для выделенной стехиометрической реакции можно определить также как выраженное в молях число совершившихся актов химических превращений, определяемых уравнением реакции. Если значение величины  $\xi$  равно единице, то это означает, что количество актов реакции, записанной в виде (2.1), равно одному молю, т. е. числу Авогадро. Масштаб возможного изменения величины  $\xi$  в конкретной системе определяется количеством веществ в исходном состоянии.

Из (2.4) легко получить выражения для количества любого вещества в системе на любой стадии протекания процесса. Действительно, учитывая, что:

$$\Delta n_i = n_i - n_{i0} = \xi v_i, \quad (2.5)$$

где  $n_i$  — количество  $i$ -го вещества при протекании процесса на некоторую глубину,  $n_{i0}$  — количество  $i$ -го вещества в начальном состоянии, получаем:

$$n_i = n_{i0} + \xi v_i. \quad (2.6)$$

Дифференцируя это выражение, находим:

$$dn_i = v_i d\xi. \quad (2.7)$$

Если в системе, содержащей  $K$  веществ, протекает  $R$  линейно независимых реакций:

$$\sum_{i=1}^K v_{ij} A_i = 0, \quad (2.8)$$

где  $i$  — номер вещества,  $i = 1, 2, \dots, K$ ;  $j$  — номер реакции,  $j = 1, 2, \dots, R$ ;  $v_{ij}$  — стехиометрический коэффициент при  $i$ -м веществе в химическом уравнении  $j$ -й реакции, то глубину протекания каждой из них можно охарактеризовать своим значением  $\xi_j$ . Изменение количества  $i$ -го вещества по аналогии с (2.7) можно записать так:

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\xi_j. \quad (2.9)$$

Интегрируя (2.9), можно получить выражение для количества  $i$ -го вещества в системе:

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j. \quad (2.10)$$

Формула (2.10) очень удобна при расчетах состояния сложных термодинамических систем со многими реакциями. С ее помощью легко учитывать, что одно и то же вещество в одних реакциях может быть исходным, а в других — конечным.

## 2.2. СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ

В системах, в которых протекают химические процессы, основной причиной изменения термодинамических параметров являются химические реакции. Так как химические превращения весьма разнообразны, возникает проблема выбора начала отсчета этих параметров при расчете термодинамических величин. С этой целью в термодинамике широко применяют такие понятия, как **стандартные состояния** и **стандартные условия**. Зная значения термодинамических величин в стандартных условиях и рассчитывая изменения этих величин, таких как, например, изменение энтальпии в реакции, можно далее находить параметры исследуемых процессов в конкретных условиях.

Учитывая, что в химических реакциях химические элементы друг в друга не превращаются, в качестве единого нуля отсчета используют совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25°C. Например, углерод берут в виде графита, бром — в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова. Для фосфора за базисное вещество принимают белый фосфор (соединение  $P_4$ ), а для олова — белое олово ( $\beta$ -олово), так как эти вещества более доступны. Эта выбранная совокупность простых веществ образует базис для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество, входящее в базис, является базисным веществом.

Для выполнения термодинамических расчетов используют параметры вещества в **стандартных состояниях**, которые в соответствии с рекомендацией ИЮПАК выбраны следующим образом:

1) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы:  $T = T(\text{системы})$ ;

2) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии ( $p^\circ$ ) равно 1 бар:

$$p = p^\circ = 1 \text{ бар} (1 \text{ бар} = 10^5 \text{ паскалей, Па}).$$

Единицы давления «Па» и «бар» рекомендованы ИЮПАК в термодинамических расчетах для использования с 1982 г. Ранее в качестве давления в стандартном состоянии использовали одну атмосферу (1 атм = 101 325 Па). Несмотря на то, что различия в единицах «атм.» и «бар» невелики, рекомендуется обращать внимание на единицы измерения давления;

3) для газообразных веществ в качестве стандартных состояний выбирают гипотетические состояния в виде идеальных газов. Причины, побудившие к такому выбору, будут обсуждены при рассмотрении свойств неидеальных газов;

4) для жидких и твердых веществ берут реальные состояния при  $p^\circ = 1$  бар и температуре  $T$ ;

5) иногда в рассмотрение вводят гипотетические состояния вещества, например, воду в виде газа при давлении 1 бар при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$  или в виде льда при  $25^{\circ}\text{C}$ .

Термодинамические величины, характеризующие вещества в стандартных состояниях, называют **стандартными**. Для обозначения стандартных величин, относящихся к веществам в описанных выше стандартных состояниях, используют верхний индекс «градус», например  $\Delta H^{\circ}(T)$ .

Необходимо отметить, что на практике иногда применяют и другие стандартные состояния, если это представляется более удобным. Для малосжимаемых твердых и жидких веществ зачастую используют представление о стандартном состоянии при любых давлениях, а не только при  $p^{\circ} = 1$  бар. Для обозначения стандартных величин, относящихся к таким стандартным условиям, будем использовать верхний индекс «звездочка», например  $\Delta H^*$ .

Для смесей и растворов в качестве стандартного используют состояние идеальной смеси или раствора с концентрацией вещества, равной единице (молярности или моляльности).

Иногда в качестве стандартных состояний выбирают состояния с  $T = T(\text{системы})$  и  $V = V^{\circ} = 1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$ .

В связи с возможностью использования различных подходов к выбору стандартных состояний, при использовании справочников термодинамических величин необходимо очень внимательно относиться к пояснениям, для каких именно стандартных состояний приведены данные.

Для проведения термодинамических расчетов необходимо располагать информацией о термодинамических параметрах для каждого вещества при любой температуре. С этой целью обычно задают значения термодинамических параметров при фиксированной (стандартной) температуре, в качестве которой выбирают  $25^{\circ}\text{C}$  ( $298,15 \text{ K}$ ), а при других температурах соответствующие значения рассчитывают с помощью данных по теплоемкости. Для сокращения записи вместо величины  $298,15 \text{ K}$  часто пишут просто  $298 \text{ K}$  или  $T^{\circ}$ . Говорят, что вещества в стандартных состояниях при температуре  $T^{\circ}$  находятся при **стандартных условиях**. В англоязычной литературе [1, С. 25] применяют понятие «стандартная температура и давление» (*standard ambient temperature and pressure, SATP*), что означает  $298,15 \text{ K}$  и  $1 \text{ бар}$  соответственно.

### 2.3. СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Под стандартной энтальпией  $\Delta_f H^{\circ}(A, T)$  и функцией Гиббса  $\Delta_f G^{\circ}(A, T)$  образования вещества  $A$  обычно понимают изменение энтальпии и функции Гиббса в реакции:

$$\sum_k \nu_k B_k = A, \quad (2.11)$$

где  $B_k$  — базисные вещества. Индекс « $f$ » происходит от английского слова *formation* и используется для обозначения реакции образования вещества из простых базисных веществ. Если вещества  $B_k$  и  $A$  находятся в стандартных условиях, то говорят о стандартной энтальпии и стандартной функции Гиббса образования при стандартных условиях:  $\Delta_f H^\circ(A, T^\circ)$ ,  $\Delta_f G^\circ(A, T^\circ)$ .

Что касается энтропии, то для многих веществ известны абсолютные значения  $S^\circ(A, T^\circ)$ . Это связано с тем, что для большинства веществ при абсолютном нуле величина энтропии в кристаллическом состоянии равна нулю. Знание зависимости теплоемкости от температуры позволяет рассчитать абсолютную величину энтропии при любой температуре. В справочниках значение энтропии при стандартных условиях приводят с обозначением  $S_{298}^\circ$ .

За исключением энтропии для фундаментальных функций невозможно ввести абсолютные значения, так как для них не существует абсолютного нуля отсчета. Можно говорить только об изменениях этих функций.

Для базисных веществ, находящихся в стандартных состояниях, принимают  $\Delta_f H^\circ(T) = 0$  и  $\Delta_f G^\circ(T) = 0$  кДж/моль. При составлении справочников термодинамических величин крайне неудобно табулировать значения термодинамических функций в стандартном состоянии при любой температуре. Поэтому обычно расчет термодинамических параметров при любых заданных температурах основывается на использовании стандартных состояний базисных веществ, находящихся при стандартных условиях. В справочных таблицах обычно приводятся значения стандартных величин образования соединений из простых базисных веществ, находящихся при стандартных условиях, с обозначениями  $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$ ,  $\Delta_f G_{298}^\circ$  в расчете на один моль образованного вещества  $A$ .

Для расчета значений термодинамических параметров при температуре, отличной от 298 К, в справочниках приводят информацию о теплоемкостях различных веществ для различных температур при стандартном давлении  $p^\circ = 1$  бар. В этом случае, например, стандартную энтальпию образования вещества  $A$  из простых веществ при температуре  $T$  можно рассчитать, интегрируя соответствующее уравнение в (1.60):

$$\Delta_f H^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \left[ C_p^\circ(A, T') + \sum_k \nu_k C_p^\circ(B_k, T') \right] dT', \quad (\nu_k < 0). \quad (2.12)$$

Обычно последнее выражение для краткости записывают так:

$$\Delta_f H^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_f C_p^\circ(T') dT', \quad (2.13)$$

где

$$\Delta_f C_p^\circ(T) = C_p^\circ(A, T) + \sum_k \nu_k C_p^\circ(B_k, T), \quad (\nu_k < 0). \quad (2.14)$$

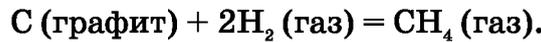
Величину  $\Delta_f C_p^\circ(T)$  называют изменением стандартной теплоемкости в реакции образования вещества А.

При выполнении этих расчетов необходимо помнить, что величины  $\Delta_f H^\circ(A, T^\circ)$  приводят в справочниках в единицах кДж/моль, а величины теплоемкостей — в Дж/(моль·К). Эмпирические формулы зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде

$$C_p^\circ(T) = a + bT + c'/T^2 + cT^2. \quad (2.15)$$

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  и  $c$  приводят в справочниках [2].

В качестве примера рассчитаем стандартную энтальпию образования метана при 500 К:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 500) &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 298) + \int_{298}^{500} (\Delta_f a + \Delta_f bT + \Delta_f c' / T^2 + \Delta_f cT^2) dT = \\ &= -74\,850 + \int_{298}^{500} (-57,1 + 63,37 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,54 \cdot 10^5 / T^2 - 17,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT = \\ &= -80\,822 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

В приведенном примере использованы данные справочника [2].

Величину  $\Delta_f G^\circ(A, T)$  можно рассчитать аналогичным образом, используя уравнение:

$$\Delta_f G^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T) - T\Delta_f S^\circ(A, T). \quad (2.16)$$

Для вычисления  $\Delta_f S^\circ(A, T)$  воспользуемся (1.62):

$$\left( \frac{\partial \Delta_f S^\circ(A, T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_f C_p^\circ(T) / T. \quad (2.17)$$

Интегрируя (2.17), находим:

$$\Delta_f S^\circ(A, T) = \Delta_f S^\circ(A, T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_f C_p^\circ(T') / T' dT', \quad (2.18)$$

где

$$\Delta_f S^\circ(A, T^\circ) = S^\circ(A, T^\circ) + \sum_k \nu_k S^\circ(B_k, T^\circ), \quad (\nu_k < 0). \quad (2.19)$$

Подставляя (2.12) и (2.18) в (2.16), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(A, T) &= \Delta_f H^\circ(A, T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_f C_p^\circ(T') dT' - T[\Delta_f S^\circ(A, T^\circ) + \\ &+ \int_{T^\circ}^T \Delta_f C_p^\circ(T') / T' dT']. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Величины  $\Delta_r H^\circ(A, T)$  и  $\Delta_r G^\circ(A, T)$  можно использовать далее при расчете термодинамических параметров химических реакций.

## 2.4. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Для расчета термодинамических параметров можно использовать энергии связей. Энергия связи — это минимальная энергия, необходимая для удаления двух фрагментов (А и В) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние при температуре абсолютного нуля:

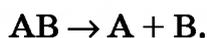
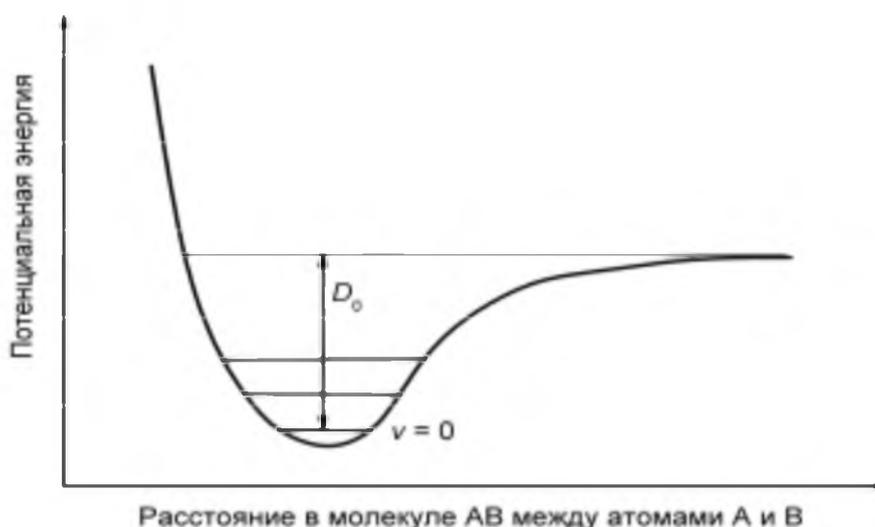


Рис. 2.1

*Кривая потенциальной энергии молекулы АВ как функция расстояния между атомами А и В. Учтено, что в соответствии с нормами квантовой механики при температуре абсолютного нуля в молекуле существует «вибронное» колебание с квантовым числом  $\nu = 0$*

Эту величину часто обозначают как  $D_0$  (рис. 2.1). Заметим, что энергия связи  $D_0$  всегда положительна. Значение  $D_0$  представляет собой изменение внутренней энергии  $\Delta U_v$  в предположении, что исследуемая система является идеальным газом:

$$D_0 = \Delta U (V = \text{const}, T = 0, \text{ идеальный газ}).$$

В качестве приближенного значения энергии связи можно использовать величину  $D(298)$ , равную изменению внутренней энергии при 298,15 К в реакции диссоциации:

$$D(298) = \Delta U(298) = \Delta H(298) - RT^\circ. \quad (2.21)$$

Можно уточнить значение энергии связи, найденное с использованием формулы (2.21), если сделать экстраполяцию к температуре абсолютного нуля с учетом зависимостей теплоемкостей обоих фрагментов и исходной молекулы от температуры:

$$D_0 = D(298) + \int_{T^0}^{T=0} [C_V(A, T) + C_V(B, T) - C_V(AB, T)] dT. \quad (2.22)$$

В некоторых случаях используют понятие средней энергии связи. Например, в молекуле метана можно разорвать последовательно все четыре С-Н связи:



Величины  $D_1$ – $D_4$  отличаются друг от друга. Их усреднение дает среднее значение энергии связи в метане:

$$D_{\text{cp}} = (D_1 + D_2 + D_3 + D_4) / 4.$$

Аналогичным путем можно найти средние значения энергий различных химических связей и использовать их в приближенных расчетах. Энергии связей в некоторых простых молекулах приведены ниже.

Молекула	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>	HI
$D_0$ , кДж/моль	432,2	154,8	427,8	239,2	294,6

Большинство значений энергий ковалентных связей лежит в интервале 200–400 кДж/моль.

## 2.5. ЗАКОН ГЕССА

Величины энтальпий образования веществ, энергии связей и др. можно рассчитать, измеряя тепловые эффекты в химических реакциях в системах, в которых полезная работа не производится.

В общем случае теплота процесса будет зависеть от пути перехода системы в конечное состояние. Поэтому на практике используют такие условия, когда величина  $\delta q$  является полным дифференциалом. Как было видно из (1.14) и (1.15), величина  $\delta q$  является полным дифференциалом при условиях  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$ :

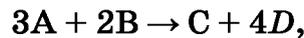
$$\delta q_v = dU, \quad \delta q_p = dH. \quad (2.23)$$

Следовательно, тепловой эффект химической реакции при  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$  не зависит от пути реакции и определяется только природой и количеством начальных и конечных веществ. Это является формулировкой закона Гесса (1836 г.). Заметим, что в указанных условиях соответствующие теплоемкости также не зависят от пути и составляют:

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (2.24)$$

При проведении процесса в условиях  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$  подразумевается, что температура системы в конце процесса такая же, как и в его начале, т. е. для выполнения закона Гесса необходимо еще одно условие:  $T = \text{const}$ . Тогда изменение теплоты происходит благодаря изменению химической переменной, т. е. зависит от количеств отдельных веществ, участвующих в реакции. Поэтому под величинами, характеризующими изменение теплоты в химических процессах,  $q_V$  или  $q_P$  следует понимать  $\left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V}$  и  $\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$  соответственно.

При рассмотрении химических процессов обычно имеют дело с изменением энтальпии. Для величины  $\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$  используют обозначение  $\Delta_r H(T, p)$  (или просто  $\Delta_r H$ ). Индекс «r» при обозначении изменения любой величины  $\Phi$  означает, что изменение происходит в реакции, и это изменение рассчитывается на один моль в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Если стехиометрическое уравнение имеет вид, например,



то изменение  $\Delta_r \Phi$  рассчитывается с учетом участия в реакции трех молей вещества А, двух молей вещества В с образованием одного моля вещества С и четырех молей вещества D, но при этом говорится, что рассчитанное изменение  $\Delta_r \Phi$  приходится на один моль [1, р. 68] превращения в соответствии со стехиометрией, и:

$$\Delta_r \Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)_{T,p}. \quad (2.25)$$

Очень часто при расчетах величин типа  $\Delta_r \Phi$  полагают  $d\xi$  равной 1 молю, но при этом считают, что система настолько велика, что превращение на величину одного моля не изменяет термодинамических параметров системы в целом. Этот прием эквивалентен вычислению производной.

Для стандартных величин используют обозначение  $\Delta_r \Phi^\circ$ .

Установим связь между величинами  $q_p$  и  $q_V$  для реакции, протекающей или при постоянном давлении, или при постоянном объеме. При постоянном давлении изменение энтальпии определяется выражением:

$$dH_p = dU_p + d(pV)_p = dU_p + pdV_p. \quad (2.26)$$

Если в реакции участвуют газы, близкие к идеальным, то можно принять, что  $dU_p \approx dU_V$ .

В химической реакции с участием идеальных газов изменение  $dV_p$  связано только с изменением числа молей газообразных веществ.

Так как реакция происходит при постоянной температуре, то при помощи уравнения состояния идеальных газов можно написать:

$$d(pV)_p = d(nRT) = dnRT. \quad (2.27)$$

Таким образом, получаем:

$$dH \approx dU + dnRT, dq_p \approx dq_v + dnRT. \quad (2.28)$$

В общем случае при протекании химической реакции на малую глубину в пересчете на один моль превращения имеем:

$$\Delta_r H \approx \Delta_r U + \Delta_r nRT, q_p \approx q_v + \Delta_r nRT, \quad (2.29)$$

где  $q_p = \Delta_r H$ ,  $q_v = \Delta_r U$ . Величина  $\Delta_r n$  — стандартное изменение числа молей всех газообразных веществ, участвующих в реакции. Оно равно сумме стехиометрических коэффициентов реакции при газообразных веществах.

$$\Delta_r n = \sum_{i, \text{газ}} \nu_i = \Delta \nu_{\text{газ}}. \quad (2.30)$$

Точное уравнение, связывающее  $q_p$  и  $q_v$ , имеет вид:

$$q_p = q_v + \left[ \left( \frac{\partial \Delta_r U}{\partial V} \right)_T + p \right] \Delta_r V. \quad (2.31)$$

Закон Гесса играет важную роль при анализе путей химических превращений и является основным законом термодинамики (раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций). С помощью закона Гесса можно рассчитать теплоты процессов, проводя их разнообразными путями и используя даже гипотетические состояния или вещества.

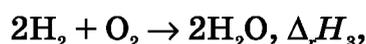
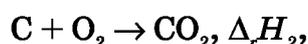
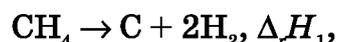
Необходимо отметить, что в термодинамике под теплотой процесса часто понимают не изменение энтальпии (функции состояния), а величину тепловыделения  $Q$ , которая имеет знак, противоположный знаку изменения энтальпии:  $Q = -\Delta_r H = -q$ . Например, теплота сгорания положительна, в то время как изменение энтальпии в процессе сгорания отрицательно.

Рассмотрим в качестве иллюстративного примера применимости закона Гесса окисление метана до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



где  $\Delta_r H$  — изменение энтальпии в этой реакции.

Однако такие же конечные продукты можно получить из начальных продуктов и в таком процессе:



что в сумме соответствует процессу окисления метана. В обоих случаях изменение энтальпии одинаково:

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3.$$

В качестве другого примера применения закона Гесса рассмотрим энтальпию образования кристаллической решетки NaCl —  $\Delta H(\text{NaCl}_{\text{крист}})$  из свободных газофазных ионов (энергия кристаллической решетки).

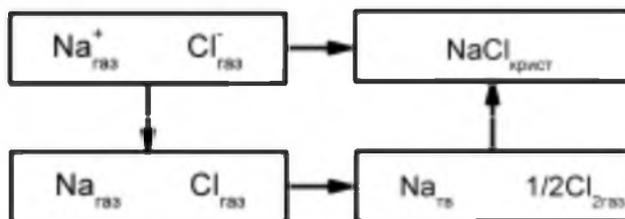


Рис. 2.2  
Цикл Борна — Хабера

На рисунке 2.2 приведена схема расчета энергии кристаллической решетки на основе экспериментально определяемых величин (цикл Борна — Хабера):

$$\Delta H(\text{NaCl}_{\text{крист}}) = \Delta H(\text{ионизации Cl}^-) - \Delta H(\text{ионизации Na}_{\text{газ}}) - \Delta H(\text{испарения Na}_{\text{тв}}) - 1/2\Delta H(\text{диссоциации Cl}_{2,\text{газ}}) + \Delta_r H^\circ(\text{NaCl}_{\text{крист}}).$$

Закон Гесса можно использовать для расчета энтальпий самых разнообразных реакций, базируясь на следующих соображениях:

- 1) количество любого из химических элементов, входящих в структуры химических соединений, сохраняется в ходе реакции;
- 2) тепловой эффект реакции можно рассчитать, если провести мысленно реакции с начальными и конечными веществами до одних и тех же продуктов (рис. 2.3).



Рис. 2.3  
Расчет тепловых эффектов по закону Гесса

В соответствии с приведенным выше правилом знаков из этой схемы следует, что:

$$\Delta_r H = \Delta_r H(\text{кон}) - \Delta_r H(\text{нач}).$$

Если продукты, полученные в реакциях с участием начальных или конечных веществ, представляют собой:

а) простые вещества, то величины  $\Delta H(\text{нач})$  и  $\Delta H(\text{кон})$  представляют собой теплоты образования;

б) продукты сгорания, то величины  $\Delta H(\text{нач})$  и  $\Delta H(\text{кон})$  представляют собой энтальпии процессов сгорания;

в) атомы, то величины  $\Delta H(\text{нач})$  и  $\Delta H(\text{кон})$  представляют собой энергии связей с обратным знаком;

г) молекулы растворенного вещества или ионы в растворах, то величины  $\Delta H(\text{нач})$  и  $\Delta H(\text{кон})$  представляют собой теплоты растворения.

Располагая информацией о величинах стандартных энтальпий образования (сгорания, растворения и т. д.) отдельных веществ, несложно рассчитать изменение энтальпии  $\Delta H^\circ$  в самых разнообразных реакциях.

### Литература

1. *Atkins, P., de Paula, J.* Physical Chemistry, 9<sup>th</sup> ed., Oxford: Oxford University Press, 2010. P. 972.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983.

# ГЛАВА 3

## ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

### 3.1. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термодинамические процессы очень часто протекают в системах с переменным количеством вещества. Например, в ходе химической реакции меняется количество исходных и конечных реагентов, при фазовых переходах меняется количество вещества в отдельных фазах и т. д. При этом на систему не налагают никаких ограничений: она может быть открытой, закрытой или изолированной. Для описания таких процессов вводят в рассмотрение понятие химического потенциала.

В ситуациях с переменным количеством вещества фундаментальные функции будут зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от количеств (чисел молей) отдельных веществ ( $n_i$ ):

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K), \quad H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_K), \\ A &= A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K), \quad G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K) \end{aligned} \quad (3.1)$$

и

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_m \left( \frac{\partial U}{\partial n_m} \right)_{S, V, n_{j \neq m}} dn_m, \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_m \left( \frac{\partial H}{\partial n_m} \right)_{S, p, n_{j \neq m}} dn_m, \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_m \left( \frac{\partial A}{\partial n_m} \right)_{T, V, n_{j \neq m}} dn_m, \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_m \left( \frac{\partial G}{\partial n_m} \right)_{T, p, n_{j \neq m}} dn_m. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Можно показать, что:

$$\begin{aligned} \sum_m \left( \frac{\partial U}{\partial n_m} \right)_{S, V, n_{j \neq m}} dn_m &= \sum_m \left( \frac{\partial H}{\partial n_m} \right)_{S, p, n_{j \neq m}} dn_m = \\ &= \sum_m \left( \frac{\partial A}{\partial n_m} \right)_{T, V, n_{j \neq m}} dn_m = \sum_m \left( \frac{\partial G}{\partial n_m} \right)_{T, p, n_{j \neq m}} dn_m. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Действительно, прибавляя и вычитая член  $Vdp$  в первом уравнении системы (3.2), получаем:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_m \left( \frac{\partial U}{\partial n_m} \right)_{S,V,n_{j \neq m}} dn_m. \quad (3.4)$$

Сравнив это выражение со вторым уравнением в (3.2), можно убедиться в справедливости первого равенства в (3.3). Следующие равенства в (3.3) доказываются аналогично.

Переменные  $n_i$  в (3.3) независимы друг от друга. Это означает, что можно положить все изменения  $dn_i$ , за исключением некоторого, например  $dn_i$ , равными нулю. Получим:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i &= \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} dn_i \\ dn_i &= \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \end{aligned} \quad (3.5)$$

Из (3.5) следует важное равенство:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i, \quad (3.6)$$

где введено специальное обозначение  $\mu_i$  для обсуждаемых производных. Величину  $\mu_i$ , определяемую уравнениями (3.6), называют **химическим потенциалом**  $i$ -го компонента.

Химический потенциал играет исключительную роль во всех разделах химической термодинамики, позволяя количественно описывать системы с переносом вещества и с изменением количества веществ внутри отдельных систем, связанных, например, с протеканием химических реакций.

Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента представляет собой частную производную любой из четырех фундаментальных функций по количеству  $i$ -го компонента в данной фазе при постоянных значениях стандартных переменных. Независимо от выбранной фундаментальной функции величины  $\mu_i$  равны между собой. Обычно химический потенциал относят к одному молю (или к одной молекуле). Химические потенциалы веществ характеризуют систему независимо от того, протекают в ней химические процессы или нет.

Для вычисления химических потенциалов чаще всего используется функция Гиббса.

С учетом  $\mu_i$  основные уравнения термодинамики можно представить в следующей компактной форме:

$$\begin{aligned}
dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \\
dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \\
dA &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \\
dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i.
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Из (3.7) видно, что если процесс происходит при постоянных значениях стандартных переменных, то изменение фундаментальных функций можно записать только через химические потенциалы:

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i. \tag{3.8}$$

Из (3.7) можно найти соотношения, аналогичные соотношениям Максвелла:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,n_j}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,n_j}, \\
\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{p,n_j}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{S,n_j}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n_j}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j}.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

В случае, если система состоит из одного чистого вещества, то последние два уравнения можно записать в виде:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}. \tag{3.10}$$

Черта над символами  $S$  и  $V$  означает, что данная величина относится к одному молю вещества. Учитывая, что химический потенциал чистого вещества  $\mu$  может зависеть от  $T$  и  $p$ , для  $d\mu$  можно записать:

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp. \tag{3.11}$$

Интегрируя (3.11), получаем:

$$\mu(T, p) = \mu(T_0, p_0) - \int_{T_0}^T \bar{S}(T) dT + \int_{p_0}^p \bar{V} dp, \tag{3.12}$$

где  $T_0$  и  $p_0$  — исходные температура и давление,  $\mu(T_0, p_0)$  — величина химического потенциала в исходном состоянии:

$$\mu(T_0, p_0) = \bar{H}(T_0, p_0) - T_0 \bar{S}(T_0, p_0). \quad (3.13)$$

При исследовании химических систем выбор исходного состояния в качестве начала отсчета исключительно важен, и этот вопрос будет рассмотрен более детально в следующих разделах.

### 3.2. НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ИЗОЛИРОВАННОЙ И ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМАХ. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим вопрос о направлении самопроизвольных процессов. Как было показано в главе 1, в случае протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе энтропия системы всегда возрастает. В равновесном состоянии изменение энтропии прекращается, и в состоянии равновесия энтропия в изолированной системе достигает максимального значения:

$$S = S_{\text{макс}}. \quad (3.14)$$

Таким образом, возрастание энтропии может служить критерием для решения вопроса о направлении протекания необратимых химических процессов в изолированных системах.

При решении конкретных задач по расчету равновесного химического состава для изолированных систем нередко поступают следующим образом. Сначала делают предположение о направлении протекания возможного химического процесса, потом определяют интервал изменения химической переменной, затем этот интервал разбивают на некоторое число малых частей. Для каждой точки разбиения последовательно проводят расчет энтропии. С этой целью в каждой точке рассчитываются температура и давление в системе, при условии, что процесс происходил при  $U = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ . Далее анализируют зависимость величины энтропии системы от химической переменной. Если эта зависимость носит возрастающий характер, то процесс может пойти в рассматриваемом направлении. Равновесное состояние системы определяется положением максимума энтропии.

Химические процессы в изолированных системах изучают достаточно редко. На практике чаще имеют дело с закрытыми (замкнутыми) системами. При этом для решения вопроса о направлении протекания процесса используют фундаментальные функции: достаточно выяснить, положительным или отрицательным является приращение фундаментальной функции при постоянных значениях соответствующей пары стандартных переменных. Начнем изучение равновесия закрытых систем с помощью функции Гиббса.

Рассмотрим реакцию, протекающую в закрытой системе в условиях постоянства температуры и давления. Закрытая система представляет собой реактор, сосуды с реагентами и продуктами и инструменты для

транспорта веществ и выполнения работы. Все части системы находятся в контакте с термостатом. Т. к. термостат имеет бесконечные размеры, то можно полагать, что вся система (реактор + термостат) отделена от окружающей среды изолирующей оболочкой. Как известно, энтропия любой изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса может только расти. В рассматриваемом случае энтропия представляет собой сумму двух слагаемых — энтропии реакционной системы внутри реактора ( $S_1$ ) и энтропии термостата ( $S_2$ ). Тогда для изменения энтропии системы в целом можно записать:

$$\Delta S = \Delta_r S_1 + \Delta S_2 \geq 0. \quad (3.15)$$

Для определенности предположим, что реакция, протекающая в условиях постоянного давления и постоянной температуры, характеризуется следующим изменением параметров:

$$\Delta_r H_1 < 0, \Delta_r G_1 < 0, \Delta_r S_1 > 0. \quad (3.16)$$

Постоянство температуры реактора поддерживается высокой теплопроводностью стенок реактора и большой (бесконечной) тепловой емкостью термостата. Тогда теплота, выделяемая в ходе реакции, равная ( $-\Delta_r H_1$ ), равновесно поступает из реактора к термостату, и:

$$\Delta S_2 = -\Delta_r H_1 / T. \quad (3.17)$$

Подставляя  $\Delta S_2$  в (3.15), получаем:

$$\Delta S = \Delta_r S_1 - \Delta_r H_1 / T = -\Delta_r G_1 / T \geq 0. \quad (3.18)$$

Изотермическое изменение функции Гиббса для закрытой системы, взятое с обратным знаком и поделенное на температуру ( $-\Delta G/T$ ), представляет собой изменение энтропии полной изолированной системы (термодинамическая система + окружение), в качестве которой может рассматриваться созданная человеком изолированная система (закрытая система + термостат), закрытая система + планета Земля или закрытая система + вся Вселенная. Применяя к закрытой системе вместе с термостатом общий принцип возрастания энтропии в изолированной системе, получаем простой критерий, который определяет протекание необратимого процесса в закрытой системе при постоянных значениях  $T$  и  $p$  (нижние индексы « $r$ » и « $1$ » опущены для общности):

$$dG_{T,p} \leq 0. \quad (3.19)$$

Принимая во внимание (3.8), можно утверждать, что при стремлении системы к равновесию при постоянных значениях пар стандартных переменных изменение фундаментальных функций имеет вид:

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i < 0. \quad (3.20)$$

В равновесии фундаментальные функции достигают минимума:

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (3.21)$$

и

$$U_{S,V} = U_{\min}, H_{S,p} = H_{\min}, A_{T,V} = A_{\min}, G_{T,p} = G_{\min}. \quad (3.22)$$

Для наших целей наибольшее значение имеют уравнения, описывающие состояние равновесия закрытой системы с помощью функции Гиббса:

$$dG_{T,p} = 0, \quad (3.23)$$

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (3.24)$$

Заметим, что уравнения (3.20–3.24) не определяют движение системы к равновесию, а только описывают этот процесс. Движение системы к равновесию вызвано естественным физическим процессом, ведущим к статистически наиболее вероятному состоянию.

### 3.3. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ЗАКРЫТОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В системах с химическими реакциями изменяются количества веществ, участвующих в реакциях. Для простоты изложения ограничимся рассмотрением системы с одной химической реакцией. Эти изменения удобно описывать с помощью одной химической переменной  $\xi$ , так как изменения количеств различных веществ связаны между собой. Фундаментальные функции будут теперь зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от переменной  $\xi$ . Начальные количества реагентов ( $n_{i0}$ ) будут играть при этом роль параметров:

$$U = U(S, V, \xi), H = H(S, p, \xi), A = A(T, V, \xi), G = G(T, p, \xi) \quad (3.25)$$

и

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} d\xi, \quad dH = TdS + Vdp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} d\xi, \quad (3.26)$$

$$dA = -SdT - pdV + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi, \quad dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi.$$

Теперь, например,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi}. \quad (3.27)$$

Учитывая (2.7), уравнения (3.7) запишем в виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i v_i \mu_i d\xi, \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_i v_i \mu_i d\xi, \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_i v_i \mu_i d\xi, \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i v_i \mu_i d\xi. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Сравнивая (3.28) с (3.7), легко видеть, что все производные от фундаментальных функций по химической переменной при постоянных значениях стандартных переменных равны между собой:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (3.29)$$

Из (3.29) видно, что именно химическая переменная  $\xi$  является той координатой, вдоль которой происходит изменение фундаментальных функций при постоянных значениях соответствующих стандартных переменных. Любая из фундаментальных функций может быть использована для решения вопроса о направлении самопроизвольной реакции. Но чаще используется функция Гиббса, для которой:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i < 0. \quad (3.30)$$

Минимальное значение фундаментальной функции соответствует равновесному значению  $\xi$ . В равновесии:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0. \quad (3.31)$$

Из (3.30) и (3.31) вытекает условие на равновесие химической системы с использованием функции Гиббса:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (3.32)$$

которое широко используется при анализе равновесных ситуаций с фиксированной температурой и давлением.

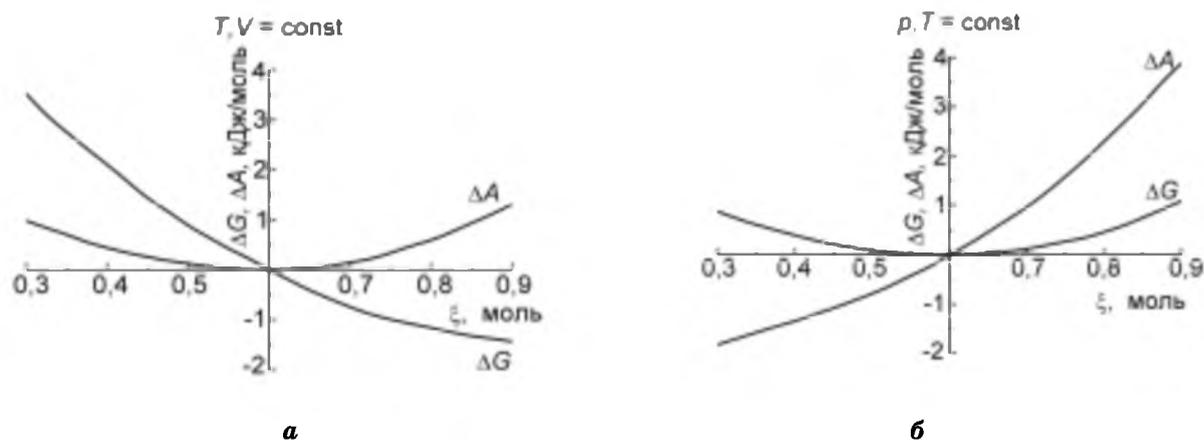


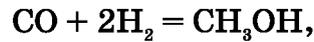
Рис. 3.1

Зависимость функции Гиббса  $G$  и функции Гельмгольца  $A$  от химической переменной для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ , протекающей при 500 К (начальные количества реагентов:  $n_0(\text{CO}) = 1$ ,  $n_0(\text{H}_2) = 5$ ,  $n_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0$  моль):

$a$  — реакция происходит при постоянном давлении, соответствующем состоянию равновесия и равном 20 бар;  $b$  — реакция происходит при постоянном объеме, соответствующем состоянию равновесия и равном 9,809 л.

Если система находится в равновесии, то, не зная ее предыстории, нельзя сказать, какие конкретные пары стандартных переменных были постоянными при достижении равновесия. Поведение системы вблизи

равновесия можно исследовать с помощью любой пары стандартных переменных. Тогда любая фундаментальная функция будет в равновесии достигать минимума, если химическая переменная будет меняться вблизи равновесного значения при постоянных значениях соответствующих пар стандартных переменных. Например, система, в которой происходит химическая реакция:



при постоянных значениях  $T = 500 \text{ К}$  и  $p = 20 \text{ бар}$  достигает равновесного состояния. Функция Гиббса, как это показано на рисунке 3.1а, имеет минимум, а функция Гельмгольца — нет. Ситуация коренным образом меняется, если проанализировать поведение функции Гельмгольца в зависимости от  $\xi$ , взяв в качестве постоянных параметров равновесные значения температуры и объема  $V = 9,809 \text{ л}$ . Тогда в соответствии с рисунком 3.1б функция Гельмгольца в равновесии имеет минимум, а функция Гиббса — нет.

Рассмотренный пример наглядно показывает, что все фундаментальные функции достигают минимума в состоянии равновесия, но каждая при постоянстве своих стандартных переменных. Энтропия системы в состоянии равновесия максимальна, если система помещена в изолирующую оболочку. Энтропия в состоянии равновесия также максимальна для системы вместе с термостатом при постоянных значениях  $T$  и  $p$  или  $T$  и  $V$ .

### 3.4. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО РЕАКЦИИ

При рассмотрении химических процессов иногда используют понятие химического сродства, впервые введенного де Донде (1924 г.). Под величиной химического сродства ( $A_r$ ) понимают отрицательное значение суммы  $\sum_i \nu_i \mu_i$ :

$$A_r = -\sum_i \nu_i \mu_i. \quad (3.33)$$

Как следует из (3.29),

$$A_r = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \quad (3.34)$$

В системах, в которых полезная работа не производится, величина сродства характеризует степень отклонения системы от состояния равновесия. В состоянии равновесия значение сродства равно нулю:

$$A_r = 0. \quad (3.35)$$

Величина сродства служит мерой отклонения системы от равновесного состояния.

### Самостоятельные упражнения

1. Вывести уравнение (2.31), используя, например, метод якобианов.
2. Коэффициент полезного действия работы топливного элемента электрохимического генератора равен  $q\%$ . Сколько теплоты выделяет такой элемент при превращении одного моля водорода в условиях постоянства  $T$  и  $p$ ?

## ГЛАВА 4

# РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РЕАГИРУЮЩИХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для описания химического равновесия используют химические потенциалы реагирующих веществ. Поэтому очень важно уметь рассчитывать величины химических потенциалов веществ, непосредственно находящихся в реакционной системе.

### 4.1. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЕЩЕСТВА

Для расчета величин  $\mu_i$  можно использовать любую из четырех фундаментальных функций. Величины  $U$  и  $H$  неудобны, так как одной из стандартных переменных для них является энтропия, которая экспериментально не измеряется. Поэтому, как правило, в расчетах используют функцию Гиббса или, реже, — функцию Гельмгольца. Предпочтение отдается функции Гиббса, поскольку  $G$  зависит (наряду с  $n_i$ ) от переменных  $T$  и  $p$ , которые, в отличие от других наборов стандартных переменных, являются интенсивными величинами и легко определяются на опыте. В то же время при чисто теоретических, например статистических (см. гл. 8), методах расчета гораздо чаще используют функцию Гельмгольца, поскольку обычно расчеты методами статистической физики выполняют с фиксированным объемом.

Для расчета величин  $\mu_i$ , как это следует из (3.6), к системе с заданным содержанием всех веществ необходимо добавить некоторое, желательно очень малое, количество ( $\Delta n_i$ )  $i$ -го вещества, определить изменение  $\Delta G$  в этом процессе и рассчитать предел отношения  $\Delta G/\Delta n_i$  при  $\Delta n_i \rightarrow 0$ . Возникает вопрос об источнике  $i$ -го компонента. Вообще говоря,  $i$ -й компонент может находиться вне системы в любом состоянии, в реальном или гипотетическом состоянии, а также в разнообразной химической форме, например, источником метана может служить этан и т. д. Но так можно поступать лишь до тех пор, пока не учитывают химические превращения веществ. При термодинамическом описании химических процессов нужно выбрать единый для всех веществ (исходных и конечных) нуль отсчета, позволяющий учитывать изменения функции Гиббса, связанные с химическими превращениями. Поэтому для расчета величин химических потенциалов используют введенные ранее стандартные состояния и стандартные условия.

Расчет величины химического потенциала заключается в вычислении изменения функции Гиббса для одного моль вещества. Эта процедура обычно разбивается на два этапа.

1. Вычисление химического потенциала чистого вещества в стандартном состоянии,  $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ .

2. Расчет химического потенциала вещества в исследуемой системе  $\mu_i = \mu_i(T, p)$ .

За  $\mu_i^\circ(A_i, T, p^\circ)$  принимают функцию Гиббса образования 1 моля вещества  $A_i$ ,  $\Delta_f G^\circ(A_i, T, p^\circ)$  (см. раздел 2.3):

$$\mu_i^\circ(A_i, T, p^\circ) = \Delta_f G^\circ(A_i, T, p^\circ) = \Delta_f H^\circ(A_i, T, p^\circ) - T\Delta_f S^\circ(A_i, T, p^\circ). \quad (4.1)$$

Необходимо отметить, что в химических процессах количества химических элементов не меняются, поэтому в уравнении (4.1) можно опустить члены, связанные с простыми веществами. Тогда уравнение (4.1) примет вид:

$$\mu_i^\circ(A_i, T, p^\circ) = \Delta_f H^\circ(A_i, T, p^\circ) - TS^\circ(A_i, T, p^\circ). \quad (4.2)$$

При расчете величин  $\Delta_f H^\circ(A_i, T, p^\circ)$  и  $S^\circ(A_i, T, p^\circ)$  необходимо учитывать возможность существования фазовых переходов. Пусть, например, в диапазоне температур от  $T^\circ$  до  $T$  у вещества имеется фазовый переход в точке  $T_\Phi$  с теплотой фазового перехода, равной  $Q_\Phi$ . Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(A_i, T, p^\circ) = \Delta_f H^\circ(A_i, T^\circ, p^\circ) + \int_{T^\circ}^{T_\Phi} C_p^\circ(A_i, T', p^\circ) dT' + \\ + Q_\Phi + \int_{T_\Phi}^T C_p^\circ(A_i, T', p^\circ) dT', \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} S^\circ(A_i, T, p^\circ) = S^\circ(A_i, T^\circ, p^\circ) + \int_{T^\circ}^{T_\Phi} C_p^\circ(A_i, T', p^\circ) / T' dT' + \\ + Q_\Phi / T_\Phi + \int_{T_\Phi}^T C_p^\circ(A_i, T', p^\circ) / T' dT', \end{aligned} \quad (4.4)$$

Эти формулы легко обобщаются на ситуацию с несколькими фазовыми переходами.

Что касается второго этапа расчета величины химического потенциала, он будет обсуждаться при рассмотрении конкретных ситуаций.

## 4.2. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Рассмотрим систему, состоящую из смеси нескольких ( $K$ ) идеальных газов. Будем считать, что смесь идеальных газов также является идеальной смесью. Это означает, что состояние газовой смеси описывается уравнением:

$$pV = NRT, \quad (4.5)$$

где  $N$  — полное количество вещества в системе.

Найдем химический потенциал  $i$ -го вещества ( $A_i$ ), находящегося в смеси при парциальном давлении  $p_i$ . По определению, химический по-

тенциал рассчитывается как частная производная функции Гиббса по количеству  $i$ -го компонента при постоянных значениях  $T$ ,  $p$  и  $n_{j \neq i}$ . При этом давление должно оставаться неизменным как для реакционной системы, так и для стандартного состояния. Это требование накладывает определенные ограничения на процедуру переноса вещества из стандартного состояния в систему.

Отбор малой порции газа в количестве  $\Delta n_i$  из стандартного состояния можно осуществить с помощью поршневой системы, передвигающей газ в специальный переносной цилиндр с поршнем с сохранением стандартного давления в стандартном состоянии и в переносном цилиндре равным  $p^\circ$ . Изменение функции Гиббса при этом равно нулю. Затем необходимо изменить давление малой порции  $i$ -го газа от величины  $p^\circ$  до величины  $p_i$ . Изменение функции Гиббса определяется выражением:

$$\Delta G = \Delta n_i \int_{p^\circ}^{p_i} \frac{RT}{p} dp = \Delta n_i RT \ln(p_i / p^\circ). \quad (4.6)$$

Отметим, что все обсужденные гипотетические изменения состояния газов желательно производить в обратимых процессах. Изменение функции Гиббса не зависит от того, обратимый процесс или нет, но вычисление изменения функции Гиббса наиболее просто осуществляется для обратимых процессов.

Одновременно необходимо реакционный сосуд снабдить поршневой системой, обеспечивающей постоянство общего давления в системе, равного  $p$ . Изменение функции Гиббса в этом случае также равно нулю вследствие компенсации работ, затрачиваемых на ввод  $i$ -го газа и на расширение реакционной системы. Действительно, работа, затрачиваемая на ввод  $i$ -го газа в систему, равна  $p_i V_i$ , где  $V_i$  — объем  $i$ -го газа в цилиндре, а работа системы при вводе в нее газа равна  $p \Delta V$ , где  $\Delta V$  — увеличение объема системы, вызванное введением  $i$ -го газа. Учитывая, что  $p_i V_i = p \Delta V = \Delta n_i RT$ , получаем, что работа, затрачиваемая на введение  $i$ -го газа в систему, равна работе, производимой при этом системой. Сумма обеих работ равна нулю, и поэтому равно нулю и изменение функции Гиббса при вводе газа в систему. Таким образом, изменение химического потенциала газа, вызванное введением газа в систему, равно:

$$\Delta \mu_i = \Delta G / \Delta n_i = RT \ln(p_i / p^\circ). \quad (4.7)$$

Следовательно, химический потенциал газа в идеальной смеси равен:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln(p_i / p^\circ). \quad (4.8)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть процедуру вычисления химического потенциала с помощью функции Гельмгольца.

Выражение (4.8) часто записывают в более компактной форме:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i. \quad (4.9)$$

Величина  $p^\circ$  для стандартного состояния газа, численно равная 1 бар, под знаком логарифма опущена, но это не означает, что под знаком логарифма

рифма в выражении (4.9) стоит размерная величина. Если в дальнейшем будут встречаться выражения типа  $RT \ln p_i$ , то под этим следует понимать  $RT \ln(p_i/p^\circ)$ .

Разбиение выражения (4.9) на два слагаемых имеет глубокий смысл. Дело в том, что первое слагаемое зависит лишь от температуры, так как величина  $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$  вычисляется при постоянном стандартном давлении, равном  $p^\circ = 1$  бар. Вся зависимость от давления заключена во втором слагаемом. Это обстоятельство будет использовано ниже при нахождении константы равновесия.

### 4.3. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим газофазную химическую реакцию:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (4.10)$$

находящуюся в состоянии равновесия. Для описания равновесной ситуации воспользуемся общим условием (3.32), которому должно удовлетворять любое равновесное состояние. Подставив в него (4.8), получим:

$$\sum_i [\nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln(p_i / p^\circ)] = 0 \quad (4.11)$$

или

$$\prod_i (p_i / p^\circ)^{\nu_i} = \exp(-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / RT). \quad (4.12)$$

В (4.12) слева стоит величина, зависящая только от парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, а справа — величина, зависящая только от температуры, но не зависящая от полного давления или от парциальных давлений веществ. Следовательно, левая часть (4.12) также не зависит от парциальных давлений отдельных веществ или от общего давления. Поэтому как правая, так и левая части (4.12) представляют собой некоторую константу, зависящую только от температуры и не зависящую от условий проведения реакции при заданной температуре. Для этой константы вводят обозначение  $K_p(T)$  или просто  $K_p$ :

$$K_p = \prod_i (p_i / p^\circ)^{\nu_i} = \prod_i p_i^{\nu_i}, \quad (4.13)$$

где  $p_i$  — парциальные равновесные давления. Величину  $K_p$  называют **константой равновесия химической реакции**. Уравнение (4.13) называют **законом действующих масс**. Заметим, что закон действующих масс справедлив только для идеальных систем.

Значение  $K_p$  можно рассчитать, зная термодинамические параметры исходных и конечных веществ:

$$K_p = \exp(-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / RT). \quad (4.14)$$

Величину  $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  называют стандартным изменением функции Гиббса в химической реакции и обозначают  $\Delta_r G^\circ$ :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ . \quad (4.15)$$

Подставляя в (4.15) выражение (4.2) для  $\mu_i^\circ$ , получаем:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(A_i, T, p^\circ) - \sum_i \nu_i S_i^\circ(A_i, T, p^\circ) . \quad (4.16)$$

Для слагаемых в правой части (4.16) обычно вводят упрощенные обозначения:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(A_i, T, p^\circ) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ , \quad (4.17)$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ(A_i, T, p^\circ) = \sum_i \nu_i S_i^\circ .$$

В итоге выражения для  $\Delta_r G^\circ$ ,  $K_p$  и  $\ln K_p$  записывают в виде:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ , \quad (4.18)$$

$$K_p = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) , \quad (4.19)$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / RT . \quad (4.20)$$

Константа равновесия  $K_p$  безразмерна. Тем не менее, в литературе иногда учитывают условную размерность  $K_p$  — при измерении давления в барах эта размерность равна  $[\text{бар}]^{\Delta v}$ :

$$[p]^{\sum_i \nu_i} = [p]^{\Delta v} , \quad (4.21)$$

где введено обозначение:

$$\Delta v = \sum_i \nu_i . \quad (4.22)$$

С учетом (2.15) для величины  $\ln K_p$  можно записать:

$$\ln K_p = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 / T + C_5 / T^2 + C_6 \ln T , \quad (4.23)$$

где

$$C_1 = [\Delta_r S^\circ(T^\circ) - \Delta_r a - \Delta_r a \ln T^\circ - \Delta_r b T^\circ - 0,5 \Delta_r c (T^\circ)^2 + 0,5 \Delta_r c' / (T^\circ)^2] / R ,$$

$$C_2 = 0,5 \Delta_r b / R , C_3 = 0,5 \Delta_r c / (6R) ,$$

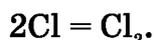
$$C_4 = [-\Delta_r H^\circ(T^\circ) + \Delta_r a T^\circ + 0,5 \Delta_r b (T^\circ)^2 + \Delta_r c (T^\circ)^3 / 3 - \Delta_r c' / T^\circ] / R ,$$

$$C_5 = 0,5 \Delta_r c' / R , C_6 = \Delta_r a / R , \quad (4.24)$$

где, например,

$$\Delta_r a = \sum_i \nu_i a_i . \quad (4.25)$$

В качестве примера приведем расчет величины константы равновесия реакции:



В этом случае  $\nu_{Cl} = -2$  и  $\nu_{Cl_2} = 1$ . Прежде чем рассчитывать величину стандартного изменения функции Гиббса в реакции  $\Delta_r G^\circ(T)$ , необходимо найти значения  $\Delta_r H^\circ(T)$  и  $\Delta_r S^\circ(T)$ , а также величины параметров  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$ ,  $\Delta_r c$ ,  $\Delta_r c'$ , которые определяют зависимость стандартного изменения теплоемкости в реакции от температуры. Эти расчеты удобно проводить, записывая параметры веществ, участвующих в реакции, в виде векторов:

$$\begin{array}{c} \left| \begin{array}{c} \Delta_r H^\circ \\ \Delta_r S^\circ \\ \Delta_r a \\ \Delta_r b \\ \Delta_r c \\ \Delta_r c' \end{array} \right| = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{c} \Delta_f H^\circ \\ S^\circ \\ a \\ b \\ c \\ c' \end{array} \right|_{Cl_2} - 2 \begin{array}{c} \left| \begin{array}{c} \Delta_f H^\circ \\ S^\circ \\ a \\ b \\ c \\ c' \end{array} \right|_{Cl} = \left| \begin{array}{c} -242,68 \text{ кДж/моль} \\ -107,18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} \\ -9,25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} \\ 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K}^2) \\ 0 \\ -0,95 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{K/моль} \end{array} \right| \end{array}$$

Используя найденные значения, получаем:

$$\ln K_p = -5,57 + 0,12 \cdot 10^{-3} T + 28900/T - 5590/T^2 - 1,1 \ln T.$$

Например, если  $T = 1000$  К, то  $\ln K_p = 15,76$ . Таким образом, можно записать:

$$p_{Cl_2} / p_{Cl}^2 = \exp(15,76).$$

Если  $p_{Cl_2} \approx 1$  бар, то равновесное давление атомов хлора равно

$$p_{Cl} = (p_{Cl_2} / K_p)^{1/2} = \exp(-7,88) = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ бар}.$$

#### 4.4. ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Химические системы часто содержат смесь реагентов и продуктов. Не всегда можно понять без термодинамического анализа, в каком направлении будет изменяться состояние системы. Поэтому сейчас будет рассмотрен вопрос о направлении самопроизвольного химического процесса в процессе установления химического равновесия. Для этого проанализируем зависимость функции Гиббса от химической переменной. В соответствии с (3.30) и (4.9),

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i (\nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln p_i) = \Delta_r G^\circ + \\ &+ RT \ln Q = -RT(\ln K_p - \ln Q) \leq 0, \end{aligned} \quad (4.26)$$

где через  $Q$  обозначена величина, называемая произведением реакции (*reaction quotient*):

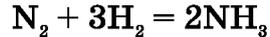
$$Q = \prod_i p_i^{\nu_i}. \quad (4.27)$$

Отметим, что в отличие от (4.13) парциальные давления  $p_i$ , используемые при расчете  $Q$ , в общем случае отличаются от равновесных давлений.

Уравнение (4.26) представляет собой уравнение изотермы химической реакции, с помощью которого можно решать вопрос о направлении химической реакции. Если  $K_p > Q$ , то реакция идет в прямом направлении ( $\Delta\xi > 0$ ), а если  $Q > K_p$ , то в обратном ( $\Delta\xi < 0$ ). В равновесии:

$$Q = K_p. \quad (4.28)$$

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака



при начальных условиях

$$\begin{aligned} T = 500 \text{ К}, p = 10 \text{ бар}, p(\text{N}_2) = 1,82 \text{ бар}, p(\text{H}_2) = \\ = 3,64 \text{ бар}, p(\text{NH}_3) = 4,54 \text{ бар}. \end{aligned}$$

Рассчитанное значение  $K_p(500 \text{ К}) = 0,11$ , величина

$$Q = 4,54^2 / (1,82 \cdot 3,64^3) = 0,235.$$

Следовательно,  $Q > K_p$  и реакция идет влево с распадом аммиака.

Процесс установления химического равновесия в системе реагирующих идеальных газов удобно пояснить на примере мономолекулярного превращения  $A = B$ . Предположим, что сначала в систему было введено только вещество  $A$  с начальным давлением  $p_{A0}$ . Химический потенциал вещества  $A$  на любой стадии процесса определяется обычным выражением:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_A.$$

В координатах  $\mu_A - \ln p_A$  эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 4.1). Аналогичная зависимость для  $\mu_B$  имеет вид:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln p_B.$$

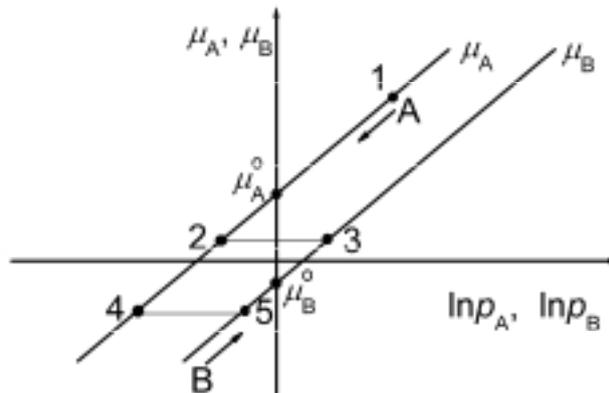


Рис. 4.1

Установление химического равновесия  $A = B$  в газовой фазе

Начальное состояние вещества А изображено на рисунке 4.1 точкой 1. Так как начальное давление вещества В равно нулю, то начальное состояние вещества В следует изобразить точкой, удаленной на  $-\infty$  вдоль прямой  $\mu_B$ . По мере превращения точка, изображающая состояние вещества А, движется вниз (по стрелке), а точка, изображающая состояние вещества В, движется вверх (по стрелке) до тех пор, пока химические потенциалы веществ А и В не сравняются. Состояние равновесия изображается точками 2 и 3.

Из рисунка 4.1 видно, что любое сечение прямых  $\mu_A$  и  $\mu_B$  прямой, параллельной оси абсцисс, определяет состояние равновесия, например точки 4 и 5, и т. д. Положение равновесия зависит от начальных условий.

#### 4.5. РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ОТОБРАЖЕНИЮ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

В некоторых ситуациях для константы равновесия используют математические выражения, отличные от (4.13).

##### 4.5.1. Отображение константы равновесия через мольные доли

Если концентрацию выражать в мольных долях:

$$X_i = n_i/N = p_i/p, \quad (4.29)$$

где  $n_i$  и  $p_i$  — количество и парциальное давление  $i$ -го вещества в системе,  $N$  и  $p$  — общее количество вещества и полное давление в системе, то после некоторых преобразований (4.13) можно прийти к константе равновесия  $K_X$ , определяемой через мольные доли:

$$K_p = \prod_i (p_i/p)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{p_i \cdot p}{p \cdot p^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i (p_i/p)^{\nu_i} \cdot \prod_i (p/p^0)^{\nu_i} = K_X \cdot (p/p^0)^{\Delta\nu}, \quad (4.30)$$

где

$$K_X = \prod_i (p_i/p)^{\nu_i} = \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (4.31)$$

Константа равновесия  $K_X$  связана с константой равновесия  $K_p$  соотношением:

$$K_X = K_p (p^0/p)^{\Delta\nu}. \quad (4.32)$$

С учетом (4.19) и (4.32) величину  $K_X$  можно выразить через функцию Гиббса:

$$K_X = \exp\{-[\Delta_r G^\circ(T, p^0) + \Delta\nu RT \ln(p/p^0)]/RT\} = \exp[-\Delta_r G^\circ(T, X^\circ)/RT], \quad (4.33)$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T, X^\circ) = \Delta_r G^\circ(T, p^0) + \Delta\nu RT \ln(p/p^0). \quad (4.34)$$

Величина  $X^\circ = 1$ . Величина  $RT \ln(p/p^0)$  представляет собой изменение функции Гиббса в процессе изотермического изменения давления идеального газа от  $p^0$  до  $p$ .

Химический потенциал вещества — производная от функции Гиббса по количеству вещества (в молях) — представляет собой некоторую величину, которая не зависит от выбираемых единиц для выражения концентрации. Поэтому химический потенциал, записанный через мольные доли, имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, X_i) = \mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + \\ + RT \ln \left( \frac{p_i}{p} \cdot \frac{p}{p^\circ} \right) = \mu_i^*(T, X^\circ) + RT \ln X_i, \end{aligned} \quad (4.35)$$

где

$$\mu_i^*(T, X^\circ) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln(p/p^\circ) — \quad (4.36)$$

значение химического потенциала вещества в системе мольных долей.

Стандартное изменение функции Гиббса в реакции можно выразить с помощью химических потенциалов  $\mu_i^*(T, X^\circ)$ :

$$\Delta_r G^\circ(T, X^\circ) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, X^\circ). \quad (4.37)$$

Из (4.37) следует, что при отображении концентраций через мольные доли стандартное изменение функции Гиббса в реакции рассчитывается для веществ, находящихся при стандартном давлении, равном полному давлению смеси газов. Верхний индекс «\*» при  $\mu_i^*(T, X^\circ)$  введен в (4.35) для того, чтобы отличать химический потенциал в данном стандартном состоянии, зависящем от давления, от величины химического потенциала  $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$  в стандартном состоянии, в котором зависимость от давления отсутствует, т. к. стандартное значение давления всегда равно постоянной величине 1 бар.

#### 4.5.2. Отображение константы равновесия через концентрации

Если реакция исследуется при постоянных значениях  $T$  и  $V$ , то нередко в качестве количественной характеристики содержания реагента в смеси используют мольную концентрацию:

$$C_i = n_i/V = p_i/RT. \quad (4.38)$$

В качестве единицы концентрации ( $C^\circ$ ) часто выбирают величину 1 моль/л. Выражая  $p_i$  из (4.38) и подставляя в (4.13), получаем:

$$\begin{aligned} K_p = \prod_i \left( \frac{C_i}{C^\circ} \cdot \frac{C^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i (C_i / C^\circ)^{\nu_i} \times \\ \times \prod_i (C^\circ RT / p^\circ)^{\nu_i} = K_C \cdot (C^\circ RT / p^\circ)^{\Delta \nu}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

где

$$K_C = \prod_i (C_i / C^\circ)^{\nu_i}. \quad (4.40)$$

Константа равновесия  $K_c$  связана с константой равновесия  $K_p$  соотношением:

$$K_c = K_p (C^\circ RT/p^\circ)^{-\Delta\nu}. \quad (4.41)$$

С учетом (4.19) и (4.41) величину  $K_c$  можно выразить через функцию Гиббса:

$$\begin{aligned} K_c &= \exp\{-[\Delta_r G^\circ(T, p^\circ) + \Delta\nu RT \ln(C^\circ RT/p^\circ)]/RT\} = \\ &= \exp[-\Delta_r G^\circ(T, C^\circ)/RT], \end{aligned} \quad (4.42)$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T, C^\circ) = \Delta_r G^\circ(T, p^\circ) + \Delta\nu RT \ln(C^\circ RT/p^\circ). \quad (4.43)$$

Величина  $\Delta\nu RT \ln(C^\circ RT/p^\circ)$  представляет собой изменение функции Гиббса в процессе изотермического изменения давления идеального газа от  $p^\circ$  до  $p = C^\circ RT$ .

Величины  $C^\circ$  и  $p^\circ$  в явном виде пишут не всегда, и в таких ситуациях (4.40) и (4.42) принимают вид:

$$K_c = \prod_i C_i^{\nu_i}, \quad (4.44)$$

$$\Delta_r G^\circ(T, C^\circ) = \Delta_r G^\circ(T, p^\circ) + \Delta\nu RT \ln(RT). \quad (4.45)$$

Выражение для химического потенциала, записанного через концентрации, получим по аналогии с (4.35):

$$\begin{aligned} \mu_i(T, C_i) &= \mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + \\ &+ RT \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ} \cdot \frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right) = \mu_i^*(T, C^\circ) + RT \ln(C_i / C^\circ), \end{aligned} \quad (4.46)$$

где введено обозначение

$$\mu_i^*(T, C^\circ) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln(C^\circ RT/p^\circ). \quad (4.47)$$

Очевидно, что выражение (4.46) для химического потенциала компонента в смеси можно представить в виде зависимости от концентрации в следующей форме:

$$\mu_i(T, C_i) = \mu_i^*(T, C^\circ) + RT \ln C_i. \quad (4.48)$$

Из (4.47) следует, что стандартное изменение функции Гиббса в реакции  $\Delta_r G^\circ(T, C^\circ)$  рассчитывается для веществ с концентрацией 1 моль/л:

$$\Delta_r G^\circ(T, C^\circ) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, C^\circ). \quad (4.49)$$

Константу равновесия  $K_c$  используют при изучении реакций в условиях постоянной температуры и объема. Напомним, что температура и объем являются стандартными переменными для функции Гельмгольца. Поэтому в случае константы равновесия  $K_c$  иногда говорят, что величина константы равновесия  $K_c$  определяется стандартным изменением функции Гельмгольца в реакции:

$$K_c = \exp[-\Delta_r A^\circ(T, C^\circ)/RT], \quad (4.50)$$

если в качестве стандартного состояния выбрано состояние с единичной концентрацией. Это выражение справедливо только в том случае, если реакция происходит без изменения числа молей. В общем случае стандартное изменение функции Гельмгольца в реакции не равно изменению функции Гиббса между веществами в стандартных состояниях, что видно из уравнения:

$$\Delta_r G^\circ(T, C^\circ) = \Delta_r A^\circ(T, C^\circ) + \Delta\nu RT. \quad (4.51)$$

В большинстве ситуаций, даже при изучении газофазных реакций при постоянном объеме, удобно использовать константу равновесия  $K_p$ , так как общепринятая система стандартных состояний может быть непосредственно применена для расчета значений  $K_p$ .

#### 4.5.3. Отображение константы равновесия через число частиц

В некоторых случаях используют константу равновесия  $K_N$ , выраженную через полное число частиц  $N_i$  молекул  $i$ -го вида в системе. Для вывода уравнения для константы равновесия  $K_N$  выразим парциальное давление через число частиц:

$$p_i = N_i RT / (V N_A), \quad (4.52)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

Подставляя (4.52) в (4.13), получим:

$$\begin{aligned} K_p &= \prod_i [(N_i RT / (p^\circ V N_A))]^{\nu_i} = \\ &= \prod_i N_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \left( \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{\nu_i} = K_N \cdot \left( \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{\Delta\nu}, \end{aligned} \quad (4.53)$$

где

$$K_N = \prod_i N_i^{\nu_i}. \quad (4.54)$$

Константа равновесия  $K_N$  связана с константой равновесия  $K_p$  соотношением:

$$K_N = K_p \cdot \left( \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{-\Delta\nu}. \quad (4.55)$$

С учетом (4.19) и (4.55) величину  $K_N$  можно выразить через функцию Гиббса:

$$K_N = \exp\{-[\Delta_r G^\circ(T, p^\circ) + \Delta\nu RT \ln[RT/(p^\circ V N_A)]]\}. \quad (4.56)$$

Выражая константу равновесия  $K_p$  через  $K_x$ ,  $K_c$  и  $K_N$ , получаем:

$$K_p = K_x (p/p^\circ)^{\Delta\nu} = K_c (C^\circ RT/p^\circ)^{\Delta\nu} = K_N (RT/p^\circ V N_A)^{\Delta\nu}. \quad (4.57)$$

Видно, что если  $\Delta\nu = 0$ , то:

$$K_p = K_x = K_c = K_N. \quad (4.58)$$

Если число частиц в реакции не меняется, то независимо от формы записи константы равновесия равны.

#### 4.5.4. Влияние стехиометрических коэффициентов на константу равновесия

Рассмотрим вопрос о том, что произойдет с константой равновесия  $K_p$  реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

если все стехиометрические коэффициенты умножить на некоторое постоянное число  $m$ . Химическое уравнение будет иметь вид:

$$\sum_i m\nu_i A_i = 0.$$

Выражение для соответствующей константы равновесия  $\tilde{K}_p$  примет форму:

$$\tilde{K}_p = \prod_i p_i^{m\nu_i}. \quad (4.59)$$

Стандартное изменение функции Гиббса:

$$\Delta_r \tilde{G}^\circ = \sum_i m\nu_i \mu_i^\circ(T, p^\circ) = m\Delta_r G^\circ. \quad (4.60)$$

Таким образом, умножение стехиометрических коэффициентов реакции на некоторое постоянное число  $m$  сводится к возведению в  $m$ -ю степень величины константы равновесия. Поэтому можно рассматривать реакцию с любым возможным значением  $m$  — это не приводит к ошибкам. Обычно из соображений удобства для стехиометрических коэффициентов выбирают наименьшие целые значения.

## 4.6. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

К настоящему времени разработано множество различных пакетов программ для расчета химического равновесия с помощью компьютеров. Алгоритмы расчетов в этих пакетах основаны на методах прямой минимизации соответствующей фундаментальной функции всей системы, например  $G$  или  $A$ . Тем не менее аналитические решения, пригодные для простых ситуаций, сохраняют свое значение.

Обычно встречается два основных типа задач расчета равновесного состава. В задачах первого типа требуется определить равновесный состав, если известно, что при температуре  $T$  в объем  $V$  внесены вещества в исходных количествах  $n_{i0}$ . Результирующее давление в системе является внутренней переменной и определяется установившимся равновесием. Для решения этой задачи сначала находим  $\Delta_r G^\circ$  реакции в соответствии с (4.16) и рассчитываем величину  $K_p$  в соответствии с (4.19). Так как объем постоянен, парциальное давление  $i$ -го газа пропорционально его количеству:

$$p_i = n_i RT/V = (n_{i0} + \xi \nu_i) RT/V. \quad (4.61)$$

Подставляя (4.61) в (4.13), получаем:

$$K_p = \prod_i [(n_{i0} + \xi v_i) RT / V]^{v_i} = (RT / V)^{\Delta v} \cdot \prod_i [(n_{i0} + \xi v_i)^{v_i}]. \quad (4.62)$$

С помощью (4.62) рассчитывается значение величины  $\xi$ , а далее — с помощью выражения

$$n_i = n_{i0} + \xi v_i \quad (4.63)$$

равновесный состав системы.

Рассмотрим в качестве примера задачу о расчете равновесного состава в реакции диссоциации этана  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ .

Предположим, что в сосуд объемом  $V$  при температуре  $T$  внесено  $n_0$  молей этана. Количества отдельных веществ после достижения состояния равновесия выразим через химическую переменную:

$$n(C_2H_6) = n_0 - \xi, \quad n(C_2H_4) = n(H_2) = \xi.$$

Используя (4.62), получаем:

$$K_p = (RT/V) \cdot \xi^2 / (n_0 - \xi).$$

Решая это уравнение, находим значение  $\xi$ .

Второй тип задач — вещества в начальных количествах  $n_{i0}$  внесены в сосуд при температуре  $T$ , а общее давление в сосуде в ходе всего процесса остается постоянным и равным  $p_0$ . При решении этой задачи поступаем аналогичным образом. Сначала рассчитываем значение константы равновесия через  $\Delta_r G^\circ$ . Парциальное давление компонента в данной ситуации пропорционально его мольной доле:

$$p_i = p_0 n_i / N. \quad (4.64)$$

Величина  $n_i$  определяется по (4.63), а  $N$  — суммарное число молей всех веществ в системе, равное:

$$N = \sum_i n_i = \sum_i (n_{i0} + \xi v_i) = N_0 + \xi \Delta v, \quad (4.65)$$

где

$$N_0 = \sum_i n_{i0} \quad (4.66)$$

полное число молей в исходном состоянии. Подставляя (4.63) и (4.65) в (4.64), находим

$$p_i = p_0 (n_{i0} + \xi v_i) / (N_0 + \xi \Delta v). \quad (4.67)$$

Константа равновесия (4.13) с учетом (4.67) имеет вид:

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = \prod_i \left( p_0 \frac{n_{i0} + \xi v_i}{N_0 + \xi \Delta v} \right)^{v_i} = \frac{(p_0)^{\Delta v}}{(N_0 + \xi \Delta v)^{\Delta v}} \cdot \prod_i (n_{i0} + \xi v_i)^{v_i}. \quad (4.68)$$

Решая это уравнение, получаем величину  $\xi$ .

Применим данное уравнение для рассмотрения реакции, обсуждавшейся выше — диссоциации этана на этилен и водород,  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$  — в условиях постоянного общего давления ( $p = 1$  бар) и

при  $T = 1000$  К. По справочным таблицам находим  $K_p = 0,33$ . Для  $K_p$  получаем:

$$K_p = p_{\xi^2} / (n_0^2 - \xi^2) = 0,33.$$

Отсюда при исходном количестве введенного этана  $n_0 = 1$  моль находим  $\xi$  равной 0,496. В равновесии количество этана составляет 0,504 моля, а этилена и водорода — по 0,496 молей.

Эти примеры показывают, что независимо от условий проведения реакции для расчета равновесного состава газофазной системы всегда можно использовать только константу равновесия  $K_p$ . Это удобно, так как только величина  $K_p$  непосредственно рассчитывается с помощью обычных справочных термодинамических данных.

Если в условии задачи не даны начальные количества компонентов, а указаны только исходные парциальные давления  $p_{i0}$ , то всегда можно рассмотреть систему, которая содержит на начальной стадии процесса 1 моль в сумме по всем реагентам. Это позволяет рассчитать и  $n_{i0}$ , так как начальные парциальные давления реагентов известны:

$$n_{i0} = p_{i0} / p_0,$$

где

$$p_0 = \sum_i p_{i0}.$$

В задачах, связанных с изучением процессов диссоциации, нередко используют понятие «степень диссоциации». Степень диссоциации  $\alpha$  представляет собой отношение числа продиссоциировавших на данной стадии процесса молекул к исходному их числу. Величину  $\alpha$  легко связать с  $\xi$ . Если начальное количество исходного  $i$ -го вещества равно  $n_{i0}$ , а конечное равно  $n_{i0} + \xi v_i$ , то количество продиссоциированного исходного вещества ( $v_i < 0$ ) равно  $-\xi v_i$ . Следовательно,

$$\alpha = -\xi v_i / n_{i0}. \quad (4.69)$$

Обратная задача — расчет величины  $K_p$  по известной величине  $\xi$  — также не представляет трудностей. Величину  $\xi$  можно определить экспериментально различными способами. Например, если известно, что в условиях постоянного объема начальное давление в системе было  $p_0$ , а конечное —  $p_k$ , то из уравнений

$$p_0 = N_0 RT / V,$$

$$p_k = (N_0 + \xi \Delta v) RT / V$$

легко найти величину  $\xi$ :

$$\xi = (p_k / p_0 - 1) N_0 / \Delta v.$$

Аналогичным образом находим, что в условиях постоянного давления

$$\xi = (V_k / V_0 - 1) N_0 / \Delta v,$$

где  $V_0$  и  $V_k$  — начальный и конечный объемы системы соответственно.

Этими формулами для расчета  $\xi$  можно пользоваться только тогда, когда  $\Delta v \neq 0$ . Если  $\Delta v = 0$ , то для получения информации о величине  $\xi$  необходимо использовать другие аналитические методы.

#### 4.7. ЕДИНСТВЕННОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ИДЕАЛЬНОЙ СМЕСИ

Из рассмотрения задач на определение равновесного состава видно, что их решение сводится к решению алгебраических уравнений с различными степенями искомого параметра  $\xi$ . Возникает вопрос о единственности решения задачи по определению равновесного состояния [1, 2]. Рассмотрим сначала идеальную газофазную систему, в которой при постоянной температуре и постоянном объеме протекает единственная химическая реакция (4.10). Будем предполагать, что изменение химической переменной возможно в интервале от 0 до некоторого максимального значения  $\xi_{\text{макс}}$ , и что равновесное значение  $\xi_{\text{равн}}$  находится внутри интервала от 0 до  $\xi_{\text{макс}}$ .

В изучаемой системе равновесие определяется минимумом функции Гельмгольца. Для ответа на вопрос о единственности необходимо проанализировать знак второй производной  $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2}\right)_{T,V}$ . Используя уравнение (3.29), находим:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,V} = RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} > 0. \quad (4.70)$$

Из последнего выражения следует, что величина  $\frac{\partial A}{\partial \xi}$  возрастает во всем диапазоне изменения химической переменной, и, следовательно, она может обратиться в нуль только один раз. Таким образом, единственность равновесного состояния для идеальной системы, находящейся при постоянном объеме и в которой протекает только одна химическая реакция, доказана.

Рассмотрим случай, когда в системе протекает единственная химическая реакция при постоянном давлении. В этом случае равновесие определяется функцией Гиббса. Вторая производная от  $G$  имеет вид:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} = (RT / N) \sum_i (N v_i^2 / n_i - v_i \Delta v). \quad (4.71)$$

Для дальнейшего изложения удобно величины  $N$  и  $\Delta v$  заменить на суммы  $\sum_j n_j$  и  $\sum_j v_j$  соответственно:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = (RT / N) \sum_{i,j} (v_i^2 n_j / n_i - v_i v_j). \quad (4.72)$$

Выражение (4.72) не изменится, если индексы  $i$  и  $j$  в нем поменять местами:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = (RT / N) \sum_{j,i} (v_j^2 n_i / n_j - v_j v_i). \quad (4.73)$$

Взяв далее полусумму выражений (4.72) и (4.73), получим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} &= (RT / 2N) \sum_{i,j} (v_i^2 n_j / n_i - v_i v_j + v_j^2 n_i / n_j - v_j v_i) = \\ &= (RT / 2N) \sum_{i,j} (v_i \sqrt{n_j / n_i} - v_j \sqrt{n_i / n_j})^2. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Таким образом, во всем диапазоне изменения величины  $\xi$  справедливо неравенство:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0. \quad (4.75)$$

Следовательно, с ростом переменной  $\xi$  величина  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$  может только возрастать, а значит, производная может обратиться в нуль только один раз. Это и есть единственность равновесного состояния.

#### 4.8. ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Продифференцируем логарифм константы равновесия  $K_p$  по  $1/T$ :

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial [-\Delta_r G^\circ(T) / (RT)]}{\partial (1/T)}\right)_p = -\Delta_r H^\circ(T) / R. \quad (4.76)$$

В случае константы равновесия  $K_c$  аналогичным образом получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial (1/T)}\right)_v = -\Delta_r U^\circ(T) / R. \quad (4.77)$$

Полученные уравнения позволяют рассчитывать значения величин  $\Delta_r H^\circ(T)$  и  $\Delta_r U^\circ(T)$  для химической реакции путем исследования химических равновесий. С этой целью сначала при различных температурах экспериментально находят величины  $K_p$  или  $K_c$ , а затем строят график в координатах  $\ln K_p (\ln K_c) \Leftrightarrow 1/T$ . Касательная к этой зависимости имеет наклон  $\Delta_r H^\circ(T)$  или  $\Delta_r U^\circ(T)$  соответственно.

Зависимость констант равновесия от температуры нередко представляют и в виде:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}, \quad (4.78)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ(T)}{RT^2}. \quad (4.79)$$

Уравнение (4.78) называют **изобарой химической реакции** (изобара Вант-Гоффа), а уравнение (4.79) — **изохорой химической реакции** (изохора Вант-Гоффа).

Заметим, что величины  $\Delta_r H^\circ$  или  $\Delta_r U^\circ$  в общем случае зависят от температуры:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ(T)}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p^\circ(T), \quad (4.80)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U^\circ(T)}{\partial T}\right)_V = \Delta_r C_V^\circ(T). \quad (4.81)$$

Уравнения (4.80) и (4.81) называются **уравнениями Кирхгофа**. Наряду с дифференциальной формой, уравнения Кирхгофа можно представить и в интегральном виде:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p^\circ(T') dT', \quad (4.82)$$

$$\Delta_r U^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_V^\circ(T') dT'. \quad (4.83)$$

Для системы при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S^\circ(T)}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p^\circ(T) / T \quad (4.84)$$

и

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p^\circ(T') / T' dT'. \quad (4.85)$$

Если  $\Delta_r H^\circ(T)$  не зависит от температуры, то, интегрируя уравнение (4.76), получаем:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const}. \quad (4.86)$$

Если  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  не зависит от температуры, то:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \Delta_r C_p^\circ(T^\circ) \cdot (T - T^\circ) \quad (4.87)$$

и

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) + \Delta_r C_p^\circ(T^\circ) \ln(T/T^\circ). \quad (4.88)$$

Рассмотрим зависимость констант равновесия и равновесного состава идеальной реагирующей системы от давления. В случае идеальных газов

величина  $K_p$  не зависит от давления. Но это не означает, что с изменением общего давления относительный химический состав равновесной смеси не может изменяться. Чтобы проанализировать вопрос о влиянии давления на равновесный состав, рассмотрим константу равновесия  $K_x$ :

$$K_x = K_p / p^{\Delta\nu}. \quad (4.89)$$

Константа равновесия  $K_x$  даже идеальной системы газов зависит от полного давления, в отличие от  $K_p$ . Если реакция происходит с увеличением числа частиц ( $\Delta\nu > 0$ ), то, как видно из (4.89), константа равновесия  $K_x$  уменьшается с ростом общего равновесного давления. То есть при увеличении общего давления равновесие смещается в сторону исходных реагентов. Это находится в согласии с принципом Ле Шателье: на увеличение общего давления система отзывается уменьшением числа частиц в системе. Если  $\Delta\nu < 0$ , то увеличение общего давления смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Зависимость величины константы  $K_x$  от давления легко найти из уравнения (4.89). Логарифмируя и дифференцируя это равенство, получаем:

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\Delta\nu / p = -\Delta_r V^* / RT, \quad (4.90)$$

где

$$\Delta_r V^* = \sum_i \nu_i V_i^* = \sum_i \nu_i RT / p = \Delta\nu RT / p — \quad (4.91)$$

стандартное изменение объема в реакции при давлении, равном  $p$ .

## 4.9. РЕАКЦИИ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗОМЕРЫ

Химическое равновесие в реакциях с участием изомерных молекул можно описать достаточно простым образом, если изомерные молекулы находятся в равновесии друг с другом. Предположим, что вещество А содержит совокупность изомеров  $A_i$ , находящихся в равновесии:



Изомеры  $A_1, A_2, \dots, A_n$  присутствуют в количествах  $n_1, n_2, \dots, n_n$  соответственно. Сумма количеств всех изомеров равна:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_n = N. \quad (4.93)$$

Все изомеры группы А принимают участие в некоторых химических реакциях, например,



Молекулы В и С также состоят из нескольких изомеров. Предполагается, что стехиометрические коэффициенты в уравнении (4.94) одинаковы для всех изомеров внутри одной группы. Можно детально рассмот-

реть равновесие в реакции (4.94) с учетом термодинамики каждого из изомеров, например:



Условие равновесия в обычном виде:

$$v_C \mu(C_k) - v_A \mu(A_i) - v_B \mu(B_j) = 0. \quad (4.96)$$

Каждую реакцию можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K_{ijk} = \exp(-\Delta_r G_{ijk}^\circ / RT) = \frac{[C_k]^{v_C}}{[A_i]^{v_A} [B_j]^{v_B}}, \quad (4.97)$$

где

$$\Delta_r G_{ijk}^\circ = v_C \mu^\circ(C_k) - v_A \mu^\circ(A_i) - v_B \mu^\circ(B_j). \quad (4.98)$$

Количество равновесных реакций будет равно произведению числа изомеров в каждом из веществ А, В и С. Очевидно, что данный путь описания равновесия громоздок и сложен.

Покажем, что равновесие по реакции (4.94) можно рассмотреть, рассматривая только суммы концентраций изомеров для каждой группы молекул [3]. Для этого сначала необходимо рассмотреть равновесие изомерных молекул внутри одной группы.

#### 4.9.1. Равновесие изомеров

Рассмотрим изомерные молекулы группы А. Т. к. изомеры находятся в равновесии, то химические потенциалы изомеров, например  $A_m$ -го и  $A_l$ -го, равны:

$$\mu^\circ(A_m) + RT \ln[A_m] = \mu^\circ(A_l) + RT \ln[A_l]. \quad (4.99)$$

Выразим концентрацию  $l$ -го изомера через концентрацию  $m$ -го изомера:

$$[A_l] = [A_m] \exp\{[\mu^\circ(A_m) - \mu^\circ(A_l)] / RT\}. \quad (4.100)$$

Суммарная концентрация изомеров А выглядит так:

$$[A] = \sum_{l=1}^n [A_l] = [A_m] \times \times \sum_{l=1}^n \exp\{[\mu^\circ(A_m) - \mu^\circ(A_l)] / RT\} = [A_m] \cdot \exp[\mu^\circ(A_m) / RT] \cdot F(A), \quad (4.101)$$

где

$$F(A) = \sum_{l=1}^n \exp[-\mu^\circ(A_l) / RT]. \quad (4.102)$$

и

$$[A_m] = [A] \cdot \exp[-\mu^\circ(A_m) / RT] / F(A). \quad (4.103)$$

Найдем функцию Гиббса  $G(A)$  для всех изомеров группы  $A$ , используя равенство  $\mu(A_i) = \mu(A_m)$  и выражение для  $[A_m]$  согласно (4.103):

$$G(A) = \sum_i n_i \mu(A_i) = N \mu(A_m) = N(\mu^{\circ}(A_m) + RT \ln[A_m]) = N(-RT \ln F(A) + RT \ln[A]). \quad (4.104)$$

Следовательно, химический потенциал совокупности изомеров группы  $A$  равен:

$$\mu(A) = G(A)/N = -RT \ln F(A) + RT \ln[A] = \mu^{\circ}(A) + RT \ln[A], \quad (4.105)$$

где

$$\mu^{\circ}(A) = -RT \ln F(A). \quad (4.106)$$

Из (4.104) следует, что для любого изомера  $\mu(A_m)$  в группе  $A$  выполняется равенство:

$$\mu(A_m) = \mu(A). \quad (4.107)$$

Доля  $m$ -го изомера в смеси изомеров группы  $A$  составляет, согласно (4.103):

$$X_m = X(A_m) = [A_m]/[A] = \exp[-\mu^{\circ}(A_m)/RT]/F(A). \quad (4.108)$$

Заметим, что

$$\sum_m X_m \mu^{\circ}(A_m) \neq \mu^{\circ}(A).$$

#### 4.9.2. Химические реакции с участием изомеров

Перейдем к изучению химических реакций на примере реакции (4.94).

Покажем, что химическое равновесие можно записывать для сумм изомеров отдельных веществ. Заменяя в (4.96)  $\mu(A_i)$  на  $\mu(A)$  в соответствии с (4.107) и т. д., получаем уравнение для описания равновесия в реакции (4.94) с учетом изомерных молекул:

$$v_C \mu(C) - v_A \mu(A) - v_B \mu(B) = 0. \quad (4.109)$$

Из этого уравнения следует выражение для константы равновесия ( $K'$ ) реакции (4.94):

$$K' = \exp(-\Delta_r G'^{\circ} / RT) = \frac{[C]^{v_C}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}. \quad (4.110)$$

Концентрации  $[A]$ ,  $[B]$  и  $[C]$  представляют собой суммы концентраций изомеров:

$$[A] = \sum_i [A_i], \quad [B] = \sum_j [B_j], \quad [C] = \sum_k [C_k]. \quad (4.111)$$

Величина  $\Delta_r G'^{\circ}$  равна:

$$\Delta_r G'^{\circ} = v_C \mu^{\circ}(C) - v_A \mu^{\circ}(A) - v_B \mu^{\circ}(B) \quad (4.112)$$

и

$$\begin{aligned}\mu^\circ(C) &= -RT \ln F(C) = -RT \ln \sum_k \exp[-\mu^\circ(C_k) / RT] \\ \mu^\circ(A) &= -RT \ln F(A) = -RT \ln \sum_i \exp[-\mu^\circ(A_i) / RT] . \\ \mu^\circ(B) &= -RT \ln F(B) = -RT \ln \sum_j \exp[-\mu^\circ(B_j) / RT]\end{aligned}\quad (4.113)$$

Основной вывод из этого рассмотрения заключается в том, что для реакций веществ, каждое из которых представляет собой совокупность изомеров, константу равновесия можно представить в обычном виде. Уравнения (4.109)–(4.113) описывают термодинамику равновесной реакции (4.94) с участием изомеров.

В общем случае равновесной реакции многих веществ, например,

$$\sum_j \nu_j D_j = 0 , \quad (4.114)$$

где  $D_j$  представляет собой сумму изомеров:  $D_j = \sum_k D_{jk}$ , термодинамические параметры можно записать так:

$$\mu^\circ(D_j) = -RT \ln F(D_j) = -RT \ln \sum_k \exp[-\mu^\circ(D_{jk}) / RT] \quad (4.115)$$

и

$$\Delta_r G'^\circ = \sum_j \nu_j \mu^\circ(D_j) = -RT \exp\left\{ \sum_j \nu_j \ln \sum_k \exp[-\mu^\circ(D_{jk}) / RT] \right\} . \quad (4.116)$$

Константа равновесия  $K'$  имеет вид:

$$\begin{aligned}K' &= \prod_j [D_j]^{\nu_j} = \exp(-\Delta_r G'^\circ / RT) = \\ &= \exp\left\{ \sum_j \nu_j \ln \sum_k \exp[-\mu^\circ(D_{jk}) / RT] \right\} .\end{aligned}\quad (4.117)$$

Термодинамика реакций с участием изомеров будет использована далее при рассмотрении термодинамики биохимических реакций.

### Самостоятельные упражнения

1. Исходя из уравнения

$$G = \sum_i n_i \mu_i ,$$

показать, что

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i .$$

2. Обсудить вопрос о выборе стандартного состояния в случае константы равновесия  $K_N$ .

3. Показать, что равновесный выход продуктов максимален, если исходная смесь имеет стехиометрический состав.

4. Найти, как влияет на равновесный состав продуктов инертный газ. Исходная смесь имеет стехиометрический состав.

5. Найти, как меняется равновесное значение химической переменной при малом изменении общего давления. С этой целью получить выражение для  $\left(\frac{\partial n_{i,\text{равн}}}{\partial p}\right)_T$ , где  $n_{i,\text{равн}}$  — равновесное содержание  $i$ -го компонента в смеси,  $p$  — общее давление.

6. Найти, как меняется равновесное значение химической переменной при малом изменении температуры при постоянном давлении.

7. Найти, как меняется значение химической переменной при малом изменении количества  $i$ -го компонента при постоянных значениях  $p$  и  $T$ .

8. Предположим, что стандартными состояниями для газообразных веществ, участвующих в реакции  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , выбраны состояния с различными давлениями  $p_i$  для каждого реагента. Вывести уравнение для  $K_p$ .

9. В системе реагирующих газов равновесие устанавливается очень быстро. Найти  $C_p$  для такой равновесной смеси.

10. Вещество АВ способно диссоциировать в газовой фазе по уравнению  $AB = A + B$ . Вещество АВ в количестве  $n_0$  молей при температуре  $T$  помещено в объем  $V_0$ . Равновесие устанавливается быстро. Какую работу следует затратить, чтобы изотермически сжать систему с установившимся равновесием от объема  $V_0$  до объема  $V$ ?

## Литература

1. Зельдович, Я. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. Ж. физ. химии, Т. 11, № 5, 1938. С. 635–637.
2. Пригожин, И., Дефэй, Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1956. С. 509.
3. Alberty, R. A. Thermodynamics of Biochemical Reactions, USA: Wiley, 2003. P. 193.

# ГЛАВА 5

## РАВНОВЕСИЕ В ИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ

### 5.1. ЛИНЕЙНО НЕЗАВИСИМЫЕ РЕАКЦИИ

Предположим, что система содержит  $K$  веществ, которые находятся в химическом равновесии. Возникает вопрос о минимальном числе химических реакций, с помощью которых можно описать химические превращения в системе. Ясно, что эти химические реакции должны быть линейно независимыми. Совокупность минимально возможного числа химических реакций, линейная комбинация которых позволяет записать любую химическую реакцию в системе, будем называть линейно независимым набором.

Уравнения химических реакций, протекающих в системах со многими веществами, в общем случае можно записать так:

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0,$$

где индекс  $i$  нумерует вещества в системе, индекс  $j$  — линейно независимые реакции:  $i = 1, 2, 3, \dots, K$ ;  $j = 1, 2, 3, \dots, R$ . Понятно, что задача о числе линейно независимых реакций эквивалентна задаче о числе линейно независимых наборов коэффициентов  $v_i$ : число линейно независимых наборов равно числу  $R$  линейно независимых реакций. Эти наборы можно найти из принципа сохранения количеств (баланса) каждого химического элемента. В общем случае каждое из веществ системы может содержать  $N$  атомов химических элементов в различных количествах. Поэтому химическую брутто-формулу каждого соединения представим в виде

$$A_i = \{n_{i1}, n_{i2}, \dots, n_{ik}, \dots, n_{iN}\},$$

где  $n_{ik}$  — число атомов  $k$ -го элемента в формуле  $i$ -го вещества. Например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в такой записи будет выглядеть как  $\{2, 1, 4\}$ , где первая цифра говорит о числе атомов водорода, вторая — серы, третья — кислорода. Таким образом, любое вещество можно представить в виде матричного произведения. Например:

$$|\text{H}_2\text{SO}_4| = |2 \ 1 \ 4| \cdot \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \text{S} \\ \hline \text{O} \\ \hline \end{array}.$$

Если в системе присутствует несколько веществ  $A_1, A_2, \dots, A_K$ , то их также можно формально описать с помощью матричного уравнения:

$$\begin{vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_K \end{vmatrix} = |n_{im}| \cdot \begin{vmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \dots \\ E_N \end{vmatrix},$$

где  $|n_{im}|$  — атомная матрица системы,  $E_1, E_2, \dots, E_N$  — химические элементы, при этом  $i = 1, \dots, K$ ;  $m = 1, \dots, N$ .

Так как количество атомов любого элемента в химической реакции сохраняется, то можно написать  $N$  уравнений сохранения (баланса) для любой  $j$ -й реакции из независимого набора:

$$\sum_{i=1}^K v_{ij} n_{im} = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (5.1)$$

где определению подлежат стехиометрические коэффициенты  $v_{ij}$ . Таким образом, задача свелась к стандартной задаче линейной алгебры — отысканию решений линейной системы уравнений. Для этого прежде всего необходимо проанализировать матрицу атомных коэффициентов  $|n_{im}|$ . Если ее ранг равен  $r$ , то число линейно независимых решений  $i$ , следовательно, число линейно независимых химических уравнений равно:

$$R = K - r \quad (5.2)$$

(напомним, что под рангом матрицы понимается размерность максимального детерминанта, построенного из строк и столбцов матрицы).

Рассмотрим, например, систему, содержащую  $C_6H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и  $H_2$ . В этом случае  $K = 5$  и  $N = 2$ . Матричное представление веществ, участвующих в реакции, матрица атомных коэффициентов и матричное уравнение имеют вид:

$$\begin{vmatrix} C_6H_6 \\ C_2H_6 \\ C_2H_4 \\ C_2H_2 \\ H_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 2 & 6 \\ 2 & 4 \\ 2 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} C \\ H \end{vmatrix}.$$

Видно, что ранг матрицы равен 2. Следовательно, число линейно независимых уравнений равно 3. Химическое уравнение для  $j$ -ой линейно независимой реакции записывается следующим образом:



Коэффициенты  $v_{ij}$  находим из матричного равенства:

$$(v_{1j}v_{2j}v_{3j}v_{4j}v_{5j}) \cdot \begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 2 & 6 \\ 2 & 4 \\ 2 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = 0,$$

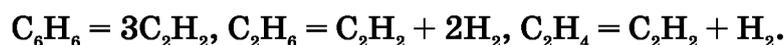
или

$$\begin{aligned} 6v_{1j} + 2v_{2j} + 2v_{3j} + 2v_{4j} &= 0, \\ 6v_{1j} + 6v_{2j} + 4v_{3j} + 2v_{4j} + 2v_{5j} &= 0. \end{aligned}$$

Решая эту систему уравнений и выбирая наименьшие целочисленные значения коэффициентов  $v_{ij}$ , получаем:

$$\begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -3 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{vmatrix}.$$

Соответствующие химические уравнения выглядят так:



Нами были выбраны наименьшие целочисленные значения для коэффициентов  $v_{ij}$ , т. к. в этом случае они наиболее удобны в использовании. Но, в принципе, можно было написать любые по величине целочисленные или дробные значения, удовлетворяющие алгебраическим уравнениям.

Если к этим трем уравнениям дописать любую другую реакцию, которая может протекать в этой системе, то она уже будет линейно зависимой.

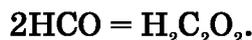
В рассмотренном примере число линейно независимых реакций оказалось равным разности числа веществ и химических элементов. Справедливость этого правила довольно ограничена: если группа атомов, включающая в себя несколько атомов различных элементов, ведет себя в химической реакции как единое целое, то указанное правило может привести к неверному результату. Например, рассмотрим систему, состоящую из радикала HCO и глиоксаля  $H_2C_2O_2$ . В этом случае  $K = 2$ ,  $N = 3$ , и если формально рассчитать величину  $K - N$ , то получится абсурдный результат относительно числа линейно независимых уравнений. Применение же атомной матрицы дает правильный результат. Действительно, уравнение в матричной форме выглядит так:

$$\begin{vmatrix} \text{HCO} \\ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 111 \\ 222 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{vmatrix}.$$

Ранг этой матрицы равен 1. Для числа линейно независимых уравнений получаем очевидный результат:

$$R = K - r = 2 - 1 = 1.$$

Соответствующее химическое уравнение имеет вид:



Если в последнем примере группу НСО рассматривать как некий химический «элемент», который присутствует в соединениях, не изменяясь, то опять можно воспользоваться простым правилом для нахождения числа линейно независимых уравнений:  $R = K - N$ . Так можно поступать и в других случаях.

Необходимо отметить, что если в системе присутствует несколько изомеров, то в атомной матрице появляется соответствующее число одинаковых строчек. Процедура нахождения линейно независимых реакций сохраняется неизменной.

## 5.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ

Рассмотрим систему, в которой протекает  $R$  линейно независимых реакций:

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad j = 1, 2, \dots, R,$$

где  $i$  — номер вещества,  $j$  — номер реакции. Глубину протекания каждой реакции будем характеризовать своей величиной химической переменной  $\xi_j$ . Для термодинамического описания обратимся к функции Гиббса для всей системы, которая не обязательно находится в равновесии. Тогда для  $dG$  можно записать:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^R \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,p} d\xi_j, \quad (5.3)$$

В то же время в рассматриваемой многокомпонентной системе с переменным числом частиц изменение функции Гиббса можно записать в виде:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5.4)$$

Используя (2.9):

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\xi_j, \quad (5.5)$$

находим:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \sum_i v_{ij} \mu_i d\xi_j. \quad (5.6)$$

Сравнивая (5.6) и (5.3) и учитывая независимость химических переменных, получаем:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_i \nu_{ij} \mu_i. \quad (5.7)$$

Допустим далее, что реакция достигает равновесного состояния при постоянных значениях параметров  $T$  и  $p$ . В равновесии величина функции Гиббса достигает минимального значения, а производные от функции Гиббса по химическим переменным обращаются в нуль:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.8)$$

Сопоставляя уравнения (5.7) и (5.8), получаем условия, описывающие химическое равновесие в сложной многокомпонентной системе с несколькими линейно независимыми реакциями:

$$\sum_i \nu_{ij} \mu_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.9)$$

Равенства (5.9) можно интерпретировать так: **в равновесной системе каждая из линейно независимых химических реакций находится в равновесии.** Это является проявлением принципа детального равновесия. Принцип детального равновесия гласит, что **в равновесной системе все возможные процессы находятся в равновесии.**

Следует отметить, что в равновесной системе в силу соотношений (5.9) не все компоненты системы являются независимыми. Под независимыми компонентами понимают совокупность наименьшего числа веществ, присутствия которых необходимо и достаточно для образования всех возможных веществ и фаз. В отсутствие в системе химических реакций каждое вещество является независимым. Условия (5.9) накладывают  $R$  связей на систему, и поэтому число независимых веществ ( $K_{\text{нез}}$ ) меньше полного числа компонентов на величину  $R$ :

$$K_{\text{нез}} = K - R. \quad (5.10)$$

Учитывая соотношение (5.2), находим, что число независимых веществ равно рангу атомной матрицы:

$$K_{\text{нез}} = r. \quad (5.11)$$

Выбор независимых веществ не является ни строго однозначным, ни полностью произвольным: атомная матрица независимых веществ должна иметь квадратную форму с размерностью  $r \times r$  и ее детерминант должен быть отличен от нуля.

В рассмотренном выше примере системы, состоящей из  $C_6H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и  $H_2$ , в качестве независимых веществ можно выбрать любой набор из двух веществ, атомная матрица которых будет иметь детерминант, отличный от нуля. Например,  $C_6H_6$  и  $C_2H_6$ . Единственный набор, не отвечающий условию о независимости, состоит из  $C_6H_6$  и  $C_2H_2$ .

### 5.3. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ С НЕСКОЛЬКИМИ ЛИНЕЙНО НЕЗАВИСИМЫМИ РЕАКЦИЯМИ

Рассмотрим систему с  $R$  линейно независимыми реакциями. Для каждой из химических реакций можно найти величину стандартного изменения функции Гиббса в реакции  $\Delta_r G_j^\circ$  и соответствующее значение  $K_{pj}$ .

Проанализируем сначала ситуацию при постоянном объеме. Парциальное давление каждого из веществ:

$$p_i = (RT / V)n_i = (RT / V) \left( n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j \right), \quad (5.12)$$

где  $\xi_j$  — глубина протекания  $j$ -й реакции. Для расчета величин  $\xi_j$  получаем систему из  $R$  нелинейных уравнений:

$$K_{pj} = \prod_i p_i^{v_{ij}} = (RT / V)^{\Delta v_j} \prod_i \left( n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j \right)^{v_{ij}}, \quad (5.13)$$

где  $\Delta v_j$  — сумма стехиометрических коэффициентов в  $j$ -й реакции:

$$\Delta v_j = \sum_i v_{ij}. \quad (5.14)$$

Если реакция проводится при постоянном давлении  $p$ , то:

$$p_i = p n_i / N = p \frac{n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j}{\sum_i (n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j)} = p \frac{n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j}{N_0 + \sum_j \Delta v_j \xi_j} \quad (5.15)$$

и

$$\begin{aligned} K_{pj} &= \prod_i p_i^{v_{ij}} = \prod_i \left[ p \frac{n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j}{N_0 + \sum_j \Delta v_j \xi_j} \right]^{v_{ij}} = \\ &= \frac{p^{\Delta v_j}}{(N_0 + \sum_j \Delta v_j \xi_j)^{\Delta v_j}} \prod_i \left( n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j \right)^{v_{ij}}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

где

$$N_0 = \sum_i n_{i0}. \quad (5.17)$$

Эту систему уравнений можно использовать для расчета величин  $\xi_j$ .

Рассмотрим пример сложной системы, реагирующей при постоянном объеме. В таблице приведена информация о химических реакциях в многокомпонентной системе, содержащей  $C_6H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и  $H_2$ .

N	Реакция	$K_{p_i}$	$\xi_j$	$\Delta \nu_j$
1	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	$K_{p1}$	$\xi_1$	1
2	$C_2H_6 = C_2H_2 + 2H_2$	$K_{p2}$	$\xi_2$	2
3	$C_6H_6 = 3C_2H_2$	$K_{p3}$	$\xi_3$	2

Пусть начальные количества реагентов равны:  $n_0(C_2H_6) = n_0$ ,  $n_0(C_6H_6) = m_0$ ,  $n_0(C_2H_2) = n_0(C_2H_4) = n_0(H_2) = 0$ . Система уравнений, описывающих равновесие, имеет вид:

$$K_{p1} = (RT / V) \frac{\xi_1 (\xi_1 + 2\xi_2)}{n_0 - \xi_1 - \xi_2},$$

$$K_{p2} = (RT / V)^2 \frac{(\xi_2 + 3\xi_3)(\xi_1 + 2\xi_2)^2}{n_0 - \xi_1 - \xi_2},$$

$$K_{p3} = (RT / V)^2 \frac{(\xi_2 + 3\xi_3)^3}{m_0 - \xi_3}.$$

Решая численно эту систему нелинейных алгебраических уравнений, можно найти значения равновесных параметров  $\xi_j$ .

Равновесный состав системы можно находить численным методом и минимизируя функцию Гиббса (или Гельмгольца) всей системы. Нередко процедура минимизации является предпочтительной по сравнению с решением сложных систем алгебраических уравнений, и поэтому именно эта процедура лежит в основе большинства численных алгоритмов расчета термодинамических равновесий.

#### 5.4. О ЕДИНСТВЕННОСТИ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ИДЕАЛЬНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ

Рассмотрим систему с постоянным объемом. В равновесном состоянии функция Гельмгольца достигает минимума. Для определения равновесного состояния найдем производные  $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi_j}\right)_{T,V}$  по аналогии с разделом (4.7):

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi_j}\right)_{T,V} = \sum_i \nu_{ij} \mu_i =$$

$$= \sum_i \nu_{ij} \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_{ij} \ln n_i + \Delta \nu_j RT \ln \left(\frac{RT}{V}\right), \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.18)$$

Приравнявая последние выражения к нулю, получаем  $R$  уравнений, которые позволяют рассчитать значения координат  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$  в положении равновесия. Для решения вопроса о единственности равновесного

состояния рассмотрим вторые производные от  $\frac{\partial A}{\partial \xi_j}$  по некоторой химической переменной  $\xi_l$ :

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \right)_{T,V} = RT \sum_i \frac{v_{ij} v_{il}}{n_i}. \quad (5.19)$$

При любом наборе значений координат  $(z_l, z_j)$  переменных  $(\xi_l, \xi_j)$  квадратичная форма

$$\begin{aligned} \sum_l \sum_j \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \right)_{T,V} z_l z_j &= RT \sum_i \sum_l \sum_j \frac{v_{il} v_{ij}}{n_i} z_l z_j = \\ &RT \sum_i \frac{1}{n_i} \left( \sum_l v_{il} z_l \right) \cdot \left( \sum_j v_{ij} z_j \right) = RT \sum_i \frac{1}{n_i} \sum_j (v_{ij} z_j)^2 > 0 \end{aligned} \quad (5.20)$$

является положительно определенной. Таким образом, в системе реагирующих идеальных газов в условиях постоянного объема равновесное состояние единственно.

Теперь перейдем к рассмотрению реакционной системы, давление в которой постоянно и равно  $p$ . Сначала находим первую производную функции Гиббса системы по химической переменной  $j$ -й реакции с учетом (5.15):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,p} &= \sum_i v_{ij} \mu_i = \sum_i v_{ij} \mu_i^0 + RT \sum_i v_{ij} \ln n_i + \\ &+ \Delta v_j RT \ln p - \Delta v_j RT \ln N \end{aligned} \quad (5.21)$$

Найдем далее вторые производные:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \right)_{T,p} = \sum_i v_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi_l} = RT \left\{ \sum_i \frac{v_{ij} v_{il}}{n_i} - \frac{\sum_i v_{ij} \sum_k v_{kl}}{\sum_k n_k} \right\}. \quad (5.22)$$

Проводя с (5.22) операции, аналогичные тем, которые были выполнены при анализе системы с одной реакцией, получаем:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \right)_{T,p} &= \frac{RT}{N} \left( \sum_{i,k} \frac{v_{ij} v_{il} n_k}{n_i} - \sum_{i,k} v_{ij} v_{kl} \right) = \\ &= \frac{RT}{2N} \left( \sqrt{\sum_{i,k} \frac{v_{ij} v_{il} n_k}{n_i}} - \sqrt{\sum_{i,k} \frac{v_{kj} v_{kl} n_i}{n_k}} \right)^2. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Отсюда следует, что квадратичная форма  $\sum_{l,j} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \right)_{T,p} z_l z_j$  при различных значениях  $(z_l, z_j)$  переменных  $(\xi_l, \xi_j)$  будет положительно определенной. Следовательно, равновесное состояние единственно.

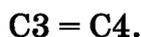
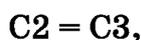
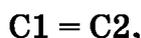
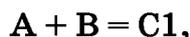
### Самостоятельные упражнения

1. Для газовой системы, состоящей из  $C_2H_6$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_5OH$ , записать уравнения, определяющие равновесное состояние.

2. Чему равна полезная работа обратимого процесса в системе, в которой протекает несколько химических реакций одновременно?

3. Для системы, параметры которой приведены в таблице, указать три возможных набора независимых веществ.

4. В газовой фазе в равновесии находятся реакции:



Указать независимые вещества. Можно ли взять в качестве независимых веществ  $C_1$  и  $C_4$ ?

5. Для системы, состоящей из  $K$  веществ, найти максимальное и минимальное возможное число независимых реакций.

### Литература

1. Зельдович, Я. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс // Ж. физ. химии. Т. 11, № 5. 1938. С. 635–637.

## ГЛАВА 6

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С НЕИДЕАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ

Идеальные газы состоят из атомов или молекул, которые по определению не взаимодействуют между собой и способны обмениваться энергией и импульсом только при соударениях друг с другом. В отличие от идеальных газов, молекулы реальных газов способны взаимодействовать между собой, вследствие чего реальные газы всегда неидеальны. На достаточно больших расстояниях, по сравнению с молекулярными размерами, между молекулами неидеальных газов действуют силы притяжения, а на малых — силы отталкивания. Эти межмолекулярные взаимодействия называются взаимодействиями Ван-дер-Ваальса. Благодаря им неидеальные газы могут изменять свое фазовое состояние, например, сжижаться или переходить в твердое состояние при понижении температуры. Межмолекулярные взаимодействия оказывают влияние на химический процесс и на равновесные состояния. Точный учет межмолекулярных взаимодействий очень труден. Поэтому в химической термодинамике разработан формализованный подход к описанию химических процессов с реальными газами, который может быть применен к любым газам с любым характером взаимодействий. Описание этого подхода дается в следующих разделах этой главы.

### 6.1. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Знание уравнения состояния реального газа и уравнения состояния газовой смеси позволяет получить очень важную информацию о термодинамических параметрах системы. Свойства большинства реальных газов достаточно хорошо описываются уравнением состояния идеального газа только при низких давлениях:

$$pV = nRT. \quad (6.1)$$

При высоких давлениях это уравнение непригодно. Уравнения, которые описывали бы состояние реальных газов во всем диапазоне изменения параметров, в общем случае не известны. Тем не менее, существует ряд аналитических выражений, которые можно применять к неидеальным газам и которые вполне годятся для практического использования [1]. Рассмотрим некоторые из них.

**Уравнение Ван-дер-Ваальса (для одного моля газа)**

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (6.2)$$

довольно часто применяют для описания состояния газа и жидкости. Значения параметров  $a$  и  $b$  для некоторых газов приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

## Значения параметров уравнения Ван-дер-Ваальса

№	Вещество	$a$ , л <sup>2</sup> ·бар/моль <sup>2</sup>	$b$ , л/бар	№	Вещество	$a$ , л <sup>2</sup> ·бар/моль <sup>2</sup>	$b$ , л/бар
1	Аргон	1,345	0,03219	4	Метан	2,253	0,04278
2	Бензол	18	0,1154	5	Диоксид	3,92	0,04267
3	Вода	5,464	0,03049		углерода		

Гораздо лучше свойства реальных газов в широком диапазоне параметров описывает уравнение Битти — Бриджмена. Для одного моля газа оно записывается выражением:

$$pV^2 = RT[V + B_0(1 - b/V)][1 - C/(VT^3)] - A_0(1 - a/V). \quad (6.3)$$

Значения параметров для ряда газов приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

## Значения параметров уравнения Битти — Бриджмена

№	Вещество	$A_0$ , л	$a \cdot 10^3$ , л	$B_0 \cdot 10^3$ , л	$b \cdot 10^3$ , л	$C \cdot 10^{-4}$ , л/(л·К <sup>3</sup> )
1	Аргон	1,2907	23,28	39,31	0,0	5,99
2	Азот	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20
3	Кислород	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80
4	Метан	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83

Очень простым, хотя и не очень точным при высоких давлениях, является уравнение Бергло:

$$pV = RT \left[ 1 + \frac{9pT_{кр}}{128p_{кр}T} (1 - 6T_{кр}^2 / T^2) \right], \quad (6.4)$$

где  $p_{кр}$  и  $T_{кр}$  — критические параметры газа (см. раздел 10.8). Значения критических параметров для ряда веществ приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3

## Значения критических параметров для некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}$ , К	$p_{кр}$ , бар	$V_{кр} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль
Гелий	5,19	2,27	57
Водород	32,97	12,93	65
Кислород	154,59	50,43	73
Метан	190,56	45,99	98,6
Диоксид углерода	304,13	74,75	94
Этан	305,32	48,72	145,5
Аммиак	405,5	113,5	72
Вода	647,30	224,13	8

В настоящее время часто предпочитают описывать свойства реальных газов с помощью вириальных коэффициентов  $B$ ,  $C$ , ... в виде:

$$pV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots).$$

Коэффициенты  $B, C, \dots$  зависят от температуры. Например, полагают, что

$$B(T) = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^3 + b_5/T^4.$$

Величина коэффициента  $B(T)$  отрицательна при низких температурах и положительна при высоких. Температуру, при которой  $B(T) = 0$ , называют температурой Бойля.

Экспериментальные данные нередко изображают, пользуясь методом соответственных состояний. В этом методе давление, объем и температуру выражают в относительных единицах значений, характерных для критической точки.

Необходимо отметить, что в этих координатах уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса имеет форму, не зависящую от конкретных значений параметров  $a$  и  $b$ . Действительно, в критической точке (см. раздел 10.8.) выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} p_{\text{кр}} &= \frac{RT_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} - b} - \frac{a}{V_{\text{кр}}^2}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{кр}} &= -\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{кр}}^3} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{\text{кр}} &= 2\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{кр}}^4} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда

$$V_{\text{кр}} = 3b, p_{\text{кр}} = a/27b^2, T_{\text{кр}} = 8a/27Rb \quad (6.5)$$

и

$$b = V_{\text{кр}}/3, a = (9/8)RT_{\text{кр}}V_{\text{кр}} = 3p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}^2. \quad (6.6)$$

Подставляя соотношения (6.6) в уравнение Ван-дер-Ваальса и переходя к новым переменным:

$$\pi = p/p_{\text{кр}}, \tau = T/T_{\text{кр}}, \delta = V/V_{\text{кр}}, \quad (6.7)$$

получаем:

$$\pi \frac{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{\tau}{\delta - 1/3} - \frac{9}{8} / \delta^2. \quad (6.8)$$

Переменные  $\pi, \tau$  и  $\delta$  называют соответственными или приведенными. В критической точке значения всех этих переменных равны единице. Поэтому очевидно, что

$$p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}/RT_{\text{кр}} = 3/8. \quad (6.9)$$

Следовательно, уравнение (6.8) с учетом (6.9) будет иметь вид:

$$\pi = \frac{8}{3} \frac{\tau}{\delta - 1/3} - 3 / \delta^2, \quad (6.10)$$

в котором конкретные параметры  $a$  и  $b$  не содержатся. Поэтому все газы должны описываться в соответственных координатах одним и тем же уравнением.

Эксперимент не подтверждает справедливость уравнения (6.10) в широком интервале соответственных параметров. Тем не менее, большинство газов в соответственных координатах демонстрируют почти одинаковые зависимости. Некоторые отличия существуют для водорода, гелия и неона, для которых вместо истинных значений  $\pi$  и  $\tau$  в уравнении (6.10) необходимо использовать эффективные, равные:

$$^*\pi = p/(p_{кр} + 8), \quad ^*\tau = T/(T_{кр} + 8),$$

где давление выражено в барах, температура — в градусах Кельвина.

Для описания свойств реального газа иногда применяют численное представление. Для этого используют такие величины:

а) **изобарный коэффициент сжатия:**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

б) **изотермический коэффициент сжатия:**

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

в) **изохорический коэффициент давления:**

$$\gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Довольно часто экспериментальные данные анализируют путем исследования зависимости сжимаемости  $Z = pV/RT$  от величины  $p$  при различных значениях параметра  $\tau$ :

$$Z = Z(\pi, \tau).$$

Различные уравнения состояния реальных газов можно найти в [1–4].

## 6.2. ЛЕТУЧЕСТЬ

Рассмотрим химические равновесия в системе, состоящей из неидеальных газов. Рассмотрим сначала систему с одним неидеальным газом. При изотермическом процессе изменение величины  $G$  в зависимости от давления неидеального газа описывается уравнением:

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp. \quad (6.11)$$

Здесь и далее черта над символом означает, что рассматриваемая величина относится к одному молю.

Если газ неидеален, то результат интегрирования будет отличаться от величины  $RT \ln(p_2/p_1)$  для идеального газа (см. (4.6)). Для вычисления интеграла в уравнении (6.11) следует знать зависимость  $\bar{V}$  от давления. Эту зависимость удобно аппроксимировать какой-либо функцией, доста-

точно точно описывающей поведение газа в интервале давлений от  $p_1$  до  $p_2$ . Однако для разных газов эти функции могут довольно сильно отличаться, и поэтому результат интегрирования также будет принимать самый разнообразный вид. Следовательно, единую для всех газов математическую форму представления функции Гиббса найти не удастся.

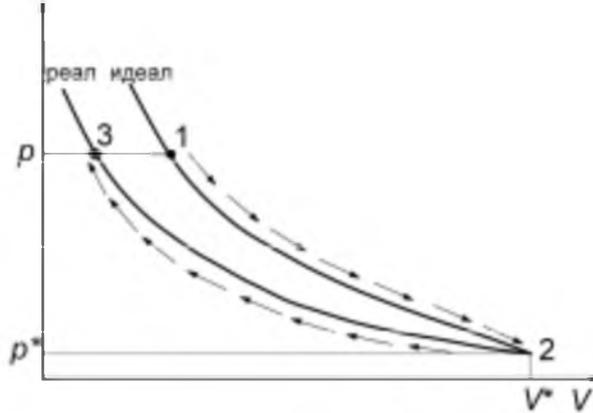


Рис. 6.1

Переход от состояния идеального газа — точка 1, к состоянию реального газа — точка 3

Во избежание этого разнообразия было предложено считать, что результат вычисления интеграла в (6.11) для неидеального газа имеет такую же математическую форму, как и в случае идеального газа, но только вместо давления следует употреблять параметр состояния «летучесть», или «фугитивность» ( $f$ ):

$$\int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = RT \ln(f_2 / f_1). \quad (6.12)$$

Размерность летучести совпадает с размерностью давления. Каждому значению давления газа можно сопоставить значение летучести:

$$f = \gamma p, \quad (6.13)$$

где  $\gamma$  — коэффициент летучести. Коэффициент летучести является функцией от  $T$  и  $p$ . При высоких давлениях или низких температурах значения летучести и давления могут значительно отличаться (табл. 6.4). Видно, что в зависимости от условий летучесть может быть больше и меньше реального давления.

Таблица 6.4

Зависимости летучестей углекислого газа (60°C) и водорода (−75°C) от давления

$p$ , бар	25	50	100	200	300
$f(\text{CO}_2)$ , бар	23,2	42,8	70,4	91	112
$f(\text{H}_2)$ , бар	25,4	—	107,3	232,5	380

Для расчета  $f$  воспользуемся следующим соображением: при уменьшении давления реального газа его свойства все более приближаются к свойствам идеального газа. Поэтому можно считать, что

$$f_{p \rightarrow 0} \rightarrow p,$$

и поэтому при некотором очень малом давлении  $p^*$  можно принять

$$f = f^* = p^*.$$

Рассмотрим изотермический переход газа из идеального состояния (оно изображено точкой 1 на рисунке 6.1) в реальное состояние (точка 3) при одном и том же давлении  $p$ . Сущность такого перехода заключается в равновесном включении внутримолекулярных взаимодействий. Для его проведения сначала расширим идеальный газ до давления  $p^*$  по изотерме идеального газа (путь 1 → 2, рис. 6.1), а затем сожмем до давления  $p$ , но по изотерме реального газа (путь 2 → 3, рис. 6.1). Изменение  $\Delta G$  в этом процессе запишем так:

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = G - G_{\text{ид}}. \quad (6.14)$$

Для вычисления  $G$  и  $G_{\text{ид}}$  — функций Гиббса реального и идеального газов в качестве точки отсчета можно воспользоваться состоянием, обозначенным на рисунке 6.1 точкой 2, в котором  $f = p^*$  и свойства реального и идеального газов тождественны. Функцию Гиббса этого состояния примем за нуль отсчета. Тогда:

$$G = \int_{p^*}^p \bar{V} dp, \quad G_{\text{ид}} = \int_{p^*}^p \bar{V}_{\text{ид}} dp, \quad (6.15)$$

где  $\bar{V}$  и  $\bar{V}_{\text{ид}}$  — молярные объемы реального и идеального газов соответственно. Отсюда для  $\Delta G(\text{ид} \rightarrow p)$  получаем:

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = \int_{p^*}^p (\bar{V} - \bar{V}_{\text{ид}}) dp = - \int_{p^*}^p [(RT/p) - \bar{V}] dp, \quad (6.16)$$

где произведена замена  $\bar{V}_{\text{ид}}$  на  $RT/p$ .

В то же время, используя определение (6.12) для  $f$ , легко вычислить интеграл в (6.16):

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = RT \ln(f/f^*) - RT \ln(p/p^*). \quad (6.17)$$

Учитывая, что  $f^* = p^*$ , получаем:

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = G - G_{\text{ид}} = RT \ln(f/p) = RT \ln \gamma. \quad (6.18)$$

Выражение (6.18) позволяет уяснить смысл коэффициента летучести: его величина прямо связана с величиной изменения  $G$  в обратимом процессе перехода системы из идеального состояния в реальное при постоянных значениях  $T$  и  $p$ . Величина  $RT \ln \gamma$  численно равна величине полезной работы, которую можно было бы получить в этих условиях в результате перехода газа из реального состояния в идеальное при  $T$  и  $p = \text{const}$ .

Сравнивая выражения (6.18) и (6.16) и полагая значение  $p^*$  равным нулю, находим:

$$RT \ln(f / p) = RT \ln \gamma = - \int_0^p \alpha dp, \quad (6.19)$$

где через  $\alpha$  обозначена величина:

$$\alpha = RT/p - \bar{V}. \quad (6.20)$$

Таким образом,

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp. \quad (6.21)$$

Заметим, что, используя (6.18), можно легко рассчитать изменение разнообразных термодинамических параметров в процессе перехода от гипотетического идеального газа к реальному газу при условии постоянства температур и давления (состояния 1 и 3 на рисунке 6.1). Учитывая, что  $G$  — характеристическая функция, получаем:

$$\begin{aligned} G - G_{ид} &= RT \ln \gamma, \\ S - S_{ид} &= -R \left[ \ln \gamma + T \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p \right], \\ A - A_{ид} &= RT \left[ \ln \gamma - p \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_T \right], \\ H - H_{ид} &= -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p, \\ U - U_{ид} &= -RT \left[ p \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T + T \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p \right], \\ V - V_{ид} &= RT \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_T, \\ C_p - C_{p,ид} &= -RT \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p + T \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma}{\partial T^2} \right)_p \right]. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Величину  $f$  нетрудно рассчитать, если известно уравнение состояния реального газа. Дифференцируя выражение (6.21) по  $p$  при постоянной температуре, находим:

$$RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = V. \quad (6.23)$$

Следовательно, если уравнение состояния реального газа позволяет явно выразить  $V$  как функцию  $p$ , то задача вычисления  $f$  сводится к интегрированию уравнения (6.23). Если этого сделать нельзя, то можно использовать другое выражение, учитывая, что:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (6.24)$$

Отсюда получаем второе уравнение для вычисления величины  $f$ :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T = (V / RT) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (6.25)$$

Рассмотрим два примера вычисления величины летучести из уравнений состояния реальных газов.

**Пример 1.** Газ подчиняется уравнению Бертло (6.4).

Уравнение Бертло позволяет в явной форме выразить  $V$  как функцию от  $T$  и  $p$ :

$$V = RT / p + \frac{9RT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Подставляя последнее выражение в формулу (6.23) и интегрируя его, получаем:

$$\ln f = \ln p + \frac{9pT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2) + \varphi(T),$$

где  $\varphi(T)$  — некоторая функция температуры. Учитывая при этом, что  $f \rightarrow p$  при  $p \rightarrow 0$ , находим, что  $\varphi(T) = 0$ . Следовательно, в случае газа, подчиняющегося уравнению Бертло,

$$\ln f = \ln p + \frac{9pT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Отсюда находим:

$$\ln \gamma = \frac{9pT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Уравнение Бертло не является достаточно точным для описания поведения реальных газов, но ввиду простоты его можно использовать для полуколичественных и качественных рассуждений и оценок. В таблице 6.5 приведены значения  $\gamma$  и  $\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = RT \ln \gamma$  для  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  при различных температурах и давлениях, рассчитанных с использованием уравнения Бертло.

Как видно, при малых давлениях отклонения параметров реальных газов от идеальных невелики. Заметим, что для большинства газов поправки невелики и при стандартных условиях. Это очень важное обстоятельство позволяет в большинстве случаев пренебречь отличием реальных газов от идеальных при стандартных условиях. При высоких давлениях эти отклонения увеличиваются, но с повышением температуры они уменьшаются.

Ниже приведен явный вид выражений (6.22) для газа, подчиняющегося уравнению Бертло:

Таблица 6.5

Значения коэффициента летучести  $\gamma$  и изменения функции Гиббса при переходе от гипотетического идеального состояния к реальному  $\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$  для  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  (значения рассчитаны в предположении применимости уравнения Бергло)

T, К	p, бар	$\text{H}_2$		$\text{NH}_3$	
		$\gamma$	$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ Дж/моль,	$\gamma$	$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ Дж/моль,
298,15	1	1,00056	1,38	0,992	-21,09
1000	1	1,00018	1,49	1,00	0,028
298,15	100	1,057	138	0,427	-2109
1000	100	1,018	149	1,00	2,80

$$\begin{aligned}
 G - G_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{p}{p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2), \\
 S - S_{\text{ид}} &= -\frac{27}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^3} \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \\
 A - A_{\text{ид}} &= 0, \\
 H - H_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{p}{p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2), \\
 U - U_{\text{ид}} &= -\frac{27}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^2} \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \\
 V - V_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{1}{p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2), \\
 C_p - C_{p,\text{ид}} &= \frac{81}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^2} \frac{p}{p_{\text{кр}}}.
 \end{aligned} \tag{6.26}$$

Приведенные формулы нередко используют при составлении термодинамических таблиц.

**Пример 2.** Реальный газ подчиняется уравнению  $pV = RT[1 + B(T)V]$ .

В этом случае для вычисления летучести воспользуемся уравнением (6.25). Тогда:

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T = -[1/V + 2B(T)/V^2].$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$\ln f = -\ln V + 2B(T)/V + \varphi(T).$$

При расширении газа до бесконечности (при  $V \rightarrow \infty$  и  $p \rightarrow 0$ )  $f \rightarrow p$  и, следовательно,  $\ln(pV) \rightarrow \varphi(T)$ . Поскольку при  $p \rightarrow 0$  газ становится идеальным, то, воспользовавшись уравнением идеального газа, получаем:

$$\varphi(T) = \ln(RT).$$

Таким образом,

$$\ln f = \ln(RT/V) + 2B(T)/V.$$

### 6.3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Применение понятия летучести не ограничивается его использованием для вычисления интеграла  $\int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp$  реального газа. Это понятие оказывается чрезвычайно важным для определения величины химического потенциала реального газа. По аналогии с идеальным газом химический потенциал реального газа обычно определяют следующим образом:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln(f/f^\circ) = \mu^\circ(T) + RT \ln f, \quad (6.27)$$

где в качестве стандартного состояния взято состояние идеального газа с летучестью  $f^\circ = 1$  бар.

Принято считать, что стандартным состоянием для реального газа при любой температуре  $T$  является состояние гипотетического идеального газа при  $f^\circ = p^\circ = 1$  бар, в которое система может попасть в результате гипотетического равновесного процесса исключения межмолекулярных взаимодействий.

При температуре  $T^\circ$  стандартным будет состояние, обозначенное на рисунке 6.2 цифрой 1, а при температуре  $T$  оно обозначено цифрой 2. Переход от стандартного состояния (точка 2) в реальное (точка 5) осуществляется описанным выше способом: сначала газ расширяют по изотерме идеального газа до давления  $p^*$  (путь 2  $\rightarrow$  6), а затем сжимают по изотерме реального газа до давления  $p$  (путь 6  $\rightarrow$  5).

Итак, функция Гиббса реального газа при температуре  $T$  и давлении  $p$  отличается от функции Гиббса в стандартном состоянии на величину  $\Delta G$  процесса:

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = \Delta G(2 \rightarrow 5) = RT \ln(f_5/f_2) = RT \ln f_5. \quad (6.28)$$

Поскольку значение функции Гиббса образования газа при стандартных условиях (точка 1) равно  $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$ , а изменение  $\Delta G$  на этапе перехода газа из состояния 1 в состояние 2 равно  $\Delta G^\circ(T^\circ \rightarrow T)$ , для величины химического потенциала газа в состоянии, изображаемом точкой 5, получим:

$$\mu = \Delta_f G^\circ(T^\circ) + \Delta G^\circ(T^\circ \rightarrow T) + RT \ln f. \quad (6.29)$$

Так как первые два слагаемых от давления не зависят, то последнее уравнение переходит в уравнение (6.27), если через  $\mu^\circ(T)$  обозначить величину:

$$\mu^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(T^\circ) + \Delta G^\circ(T^\circ \rightarrow T). \quad (6.30)$$

Рассмотрим особенности величин  $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$  и  $\Delta G^\circ(T^\circ \rightarrow T)$ . Величина  $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$  представляет собой значение стандартной функции Гиббса образования рассматриваемого вещества  $A_{\text{ид}}$  при стандартных условиях из простых базисных веществ  $B_{k, \text{ид}}$ :

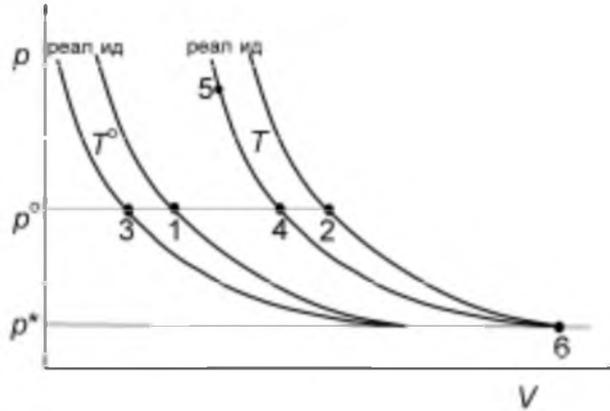


Рис. 6.2

Переход из состояния при стандартных условиях (точка 1) в реальное (точка 5) при температуре  $T$

$$\sum_k \nu_k \mathbf{B}_{k,\text{ид}} = \mathbf{A}_{\text{ид}},$$

где  $\mathbf{B}_{k,\text{ид}}$  и  $\mathbf{A}_{\text{ид}}$  — вещества в гипотетическом идеальном состоянии.

Если значение функции образования Гиббса  $\Delta G(T^\circ)$  для реального вещества  $\mathbf{A}$  из реальных простых базисных веществ  $\mathbf{B}_k$  известно, например, из экспериментальных данных, то стандартное табличное значение  $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$  легко рассчитать, проведя следующий цикл преобразований:

$$\begin{aligned} \sum_k \nu_k \mathbf{B}_k &= \mathbf{A}, & \Delta G(T^\circ), \\ \sum_k \nu_k \mathbf{B}_{k,\text{ид}} &= \sum_k \nu_k \mathbf{B}_k, & RT^\circ \sum_k \nu_k \ln \gamma_k(T^\circ, p^\circ), \quad (\nu_k > 0), \\ \mathbf{A} &= \mathbf{A}_{\text{ид}}, & -RT^\circ \ln \gamma_{\mathbf{A}}(T^\circ, p^\circ), \\ \sum_k \nu_k \mathbf{B}_{k,\text{ид}} &= \mathbf{A}_{\text{ид}}, & \Delta_f G^\circ(T^\circ), \end{aligned}$$

где  $\gamma_k$  — коэффициент летучести вещества  $\mathbf{B}_k$ . Из данного цикла получаем:

$$\Delta_f G^\circ(T^\circ) = \Delta G(T^\circ) + RT^\circ \sum_k \nu_k \ln \gamma_k(T^\circ, p^\circ) - RT^\circ \ln \gamma_{\mathbf{A}}(T^\circ, p^\circ). \quad (6.31)$$

Если простые вещества близки к идеальным, то для величины  $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$  справедливо приближенное выражение:

$$\Delta_f G^\circ(T^\circ) = \Delta G(T^\circ) - RT^\circ \ln \gamma_{\mathbf{A}}(T^\circ, p^\circ). \quad (6.32)$$

Как видно из таблицы 6.5, различия величин  $\Delta_f G^\circ(T^\circ)$  и  $\Delta G(T^\circ)$  часто незначительны. Поэтому без больших ошибок в большинстве случаев можно полагать, что:

$$\Delta_f G^\circ(T^\circ) \approx \Delta G(T^\circ).$$

Следовательно, за стандартное состояние в этой ситуации можно принять реальное состояние газа. В точных расчетах эти отличия, конечно, учитывают. Эти отличия можно найти, используя, например, уравнение Бертло.

#### 6.4. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

В разделе 6.1 данной главы были показаны пути нахождения величины летучести чистого неидеального газа. Однако в химических системах газы находятся в смеси друг с другом. Тогда летучесть газа будет зависеть не только от его собственной концентрации, но и от химической природы и количества других газов. В принципе, для определения величины  $f_i$  здесь можно поступить следующим образом. Сначала рассматриваемый  $i$ -й газ из состояния, изображаемого точкой 2 на рисунке 6.2, переведем в состояние, изображаемое точкой 6, в которой  $f_i^* = p_i^*$ . Затем смесь газов при сохранении количеств каждого из компонентов расширим так, чтобы парциальное давление рассматриваемого газа также равнялось бы  $p_i^*$  при полном давлении  $p^*$ . Далее введем небольшое количество чистого  $i$ -го газа в смесь при  $p^* = \text{const}$  и опять сожмем смесь от давления  $p^*$  до давления  $p$ . Зная изменение  $\Delta G$  на каждом этапе, можно определить химический потенциал неидеального газа в смеси. Однако такая процедура определения химического потенциала реального газа в смеси требует либо экспериментального решения, либо детального знания уравнения состояния смеси.

Поэтому коэффициенты летучестей газов в смесях при отсутствии детальной информации зачастую рассчитывают по приближенному правилу Льюиса и Ренделла:

$$f_i = f_i' X_i = p \gamma_i(p) X_i, \quad (6.33)$$

где  $X_i$  — мольная доля  $i$ -го газа,  $f_i'$  и  $\gamma_i(p)$  — летучесть и коэффициент летучести чистого  $i$ -го газа при давлении, равном полному давлению  $p$  в смеси. Это означает принятие допущения, что взаимодействие различных молекул А и В в смеси эквивалентно взаимодействию молекул А...А (или В...В — в зависимости от того, что вычисляется:  $\gamma_A$  или  $\gamma_B$ ).

Для определения величин  $\gamma_i(p)$  в рамках схемы Льюиса и Ренделла поступают так. Для каждого  $i$ -го газа по (6.7) находим значения параметров  $\pi_i$  и  $\tau_i$ . Заметим, что в уравнении (6.7) в качестве  $p$  подставляется полное давление смеси. Используя значения параметров  $\pi_i$  и  $\tau_i$  и справочные таблицы для коэффициентов летучести, находим величины  $\gamma_i(\pi_i, \tau_i)$ .

Если известны коэффициенты летучести отдельных газов в смеси, то для равновесной ситуации получаем, используя (6.27) и (3.32),

$$K_f = \exp[-\Delta G^\circ(T) / RT] = \prod_i f_i^{v_i} = \prod_i p_i^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i} = K_p K_\gamma, \quad (6.34)$$

где

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}, \quad K_\gamma = \prod_i \gamma_i^{\nu_i}. \quad (6.35)$$

Обычно допускают, что парциальное давление  $i$ -го газа в смеси прямо пропорционально его мольной доле:

$$p_i = pX_i. \quad (6.36)$$

Если реакция происходит при постоянном давлении, равном  $p$ , то, используя (6.35) и (6.36), можно записать:

$$K_f = \frac{p^{\Delta\nu}}{(N_0 + \xi\Delta\nu)^{\Delta\nu}} K_\gamma \prod_i (n_{i0} + \xi\nu_i)^{\nu_i}. \quad (6.37)$$

Уравнение (6.37) позволяет рассчитать глубину реакции  $\xi$ .

Величину  $\Delta_r G^\circ$  реакции можно экспериментально определить, изучив зависимость  $K_p$  от давления и экстраполировав эту зависимость на нулевое полное давление.

## 6.5. АКТИВНОСТЬ

Активность — очень удобное понятие при работе с неидеальными системами. Активностью называется отношение летучести в данном состоянии ( $f$ ) к летучести в стандартном состоянии ( $f^\circ$ ) при одинаковой температуре:

$$a = f/f^\circ. \quad (6.38)$$

Для газов  $f^\circ = 1$ , и поэтому для них:

$$a = f. \quad (6.39)$$

Химический потенциал вещества с учетом определения для активности выглядит следующим образом:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln a, \quad (6.40)$$

где  $\mu^\circ(T)$  — значение химического потенциала в стандартном состоянии с  $a = 1$ .

Константа равновесия химической реакции, записанная через активности:

$$K_a = \exp[-\Delta G^\circ(T) / RT] = \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (6.41)$$

Для газов в силу соотношения (6.44):

$$K_a = K_f.$$

### Самостоятельные упражнения

1. Найти выражение летучести для газа Ван-дер-Ваальса.
2. Показать, что при малом и постоянном значении коэффициента  $a = (RT/p) - V$  величина летучести равна  $f = p^2/p_{ид}$ , где  $p$  — реальное дав-

ление,  $p_{ид}$  — давление идеального газа при тех же значениях параметров  $T$  и  $V$ , что и у реального газа.

3. Чему равна максимальная полезная работа реакции в системе с неидеальными газами?

4. Предложить процедуру расчета равновесного состава в системе неидеальных реагирующих газов при постоянных объеме и температуре.

5. Получить выражение для стандартного табличного значения величины  $\Delta_f H^\circ(T^\circ)$  и  $S^\circ(T^\circ)$  для газообразного вещества, если известна энтальпия образования реального соединения из реальных простых веществ.

6. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса (6.2) и Битти — Бриджмена (6.3) в случае нахождения в системе  $n$  молей газа.

## Литература

1. Вукалович, М. П., Новиков, В. И. Уравнение состояния реальных газов. М. : Госэнергоиздат, 1948. С. 340.
2. Спиридонов, Г. А., Квасов, И. С. Эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния газов и жидкостей. М. : Институт высоких температур, Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, 1986. С. 128.
3. Каплун, А. Б., Мешалкин, А. Б. Малопараметрические термические и калорические уравнения состояния реального газа // Теплофизика высоких температур, Т. 48, № 5, 2010. С. 692–698.
4. Каплун, А. Б., Мешалкин, А. Б. Приближенные и высокоточные уравнения состояния однокомпонентных нормальных веществ // Ж. физ. химии, Т. 80, № 11, 2006. С. 1–6.

## ГЛАВА 7

# ТЕПЛОТА И РАБОТА ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Энергию, выделяемую в химических реакциях, широко используют в промышленности и в быту, в том числе для получения работы и электричества. Исторически сначала научились получать работу за счет необратимых процессов горения разнообразных топлив с промежуточным получением теплоты, которая дальше, в также необратимых циклических процессах, преобразуется в работу в так называемых «тепловых» машинах. Мы не будем рассматривать реакции горения и тепловые машины, которые изучаются в обширных специальных курсах, и ограничимся в основном рассмотрением термодинамики обратимых и необратимых процессов, способных к производству работы. Существенно, что еще со времен С. Карно хорошо известна предельная эффективность ( $\eta$ ) преобразования тепловой энергии  $Q$  в работу  $w$ , так называемый «коэффициент полезного действия» (КПД):

$$\eta \equiv \frac{w}{Q} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

где  $T_2$  — абсолютная температура источника теплоты,  $T_1$  — температура «стока» теплоты в термостат. Несколько позже человек научился получать работу и в условиях постоянства температуры и давления. Это возможно при использовании, например, поршневых (см. конец этой главы), осмотических (см. гл. 13), электрохимических (см. гл. 15) систем. Получение работы с помощью химической энергии в условиях постоянства температуры и давления имеет большое число особенностей, которые не всегда освещаются в учебной литературе и по ряду причин, в том числе чисто терминологических, нередко приводят к заблуждениям. В частности, в числе таких заблуждений является типичное утверждение о возможности прямого преобразования энергий Гиббса  $G$  или Гельмгольца  $A$  в работу (или, что то же самое, электроэнергию). Поэтому ниже мы постараемся показать, что энергия Гельмгольца и энергия Гиббса, вообще говоря, не являются энергиями в принятом выше определении энергии как таковой (см. гл. 1), и поэтому не могут служить источниками энергии для выполнения работы. В то же время функции  $G$  и  $A$  представляют собой вычислительный аппарат, позволяющий предсказать максимально возможное количество работы, которое может произвести система. При этом химическая энергия не может быть использована непосредственно для производства работы, поскольку выделяется в виде теплоты. Любопытным выводом из нижеследующего анализа является то, что реальным источником энергии для выполнения работы в химических системах, реагирующих при постоянных давлении и температуре,

является, как ни парадоксально, термическая энергия термостата (или окружения). Заметим, что в химических системах с участием газов может производиться работа по расширению системы. Эта работа неизбежна, и при описании процессов с помощью функции Гиббса работа по расширению автоматически исключается из рассмотрения.

## 7.1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ

Рассмотрим химическую систему, в которой протекает некоторый химический процесс. Система содержит резервуары с реагентами и продуктами, реактор и инструменты для обеспечения транспорта веществ и выполнения работы. Инструменты включают в себя устройство, запасующее потенциальную энергию, возникающую благодаря производству работы. Все части системы находятся в тепловом контакте с термостатом. (Иногда в роли термостата рассматривают окружающую среду.) Термостат по определению имеет бесконечные размеры и обладает бесконечным запасом термической энергии. Будем считать, что термостат изолирован от окружающей среды. Тогда систему вместе с термостатом можно рассматривать как изолированную. Обычно рассмотрению термостата и процессов в термостате не уделяют большого внимания. Роль термостата часто ограничивают поддержанием постоянной температуры системы. Однако в получении работы термостат играет важную роль, и здесь ему будет уделено большее внимание.

Для простоты временно будем считать, что самопроизвольные процессы внутри химической системы характеризуются следующими изменениями фундаментальных функций:

$$\Delta S > 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0, \Delta G < 0. \quad (7.1)$$

Согласно (1.31), выражение для изменения внутренней энергии химической системы при постоянной температуре выглядит так:

$$dU = TdS + \delta w - \delta q'. \quad (7.2)$$

Здесь  $\delta w$  — работа, производимая над химической системой,  $\delta q'$  — некомпенсированная теплота. Работа, производимая системой во внешней среде ( $-\delta w$ ), равна:

$$-\delta w = -dU + TdS - \delta q'. \quad (7.3)$$

Из этого уравнения видно, что **работа обратимого процесса ( $\delta q' = 0$ ) максимальна и равна:**

$$-\delta w_{\text{макс}} = -dU + TdS. \quad (7.4)$$

Напомним, что в случае необратимого процесса всегда  $\delta q' > 0$ . Из (7.4) также следует, что обратимый процесс всегда сопровождается получением максимальной работы.

Максимальную работу обратимого процесса, совершаемого над системой при постоянной температуре ( $w_r$ ), можно выразить через изменение функции Гельмгольца:

$$w_{T, \text{ макс}} = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta A. \quad (7.5)$$

В связи с этим функция  $A$  была названа Г. Гельмгольцем «свободной энергией».

Если обратимый процесс происходит при постоянной температуре и при постоянном давлении, то (7.4) позволяет найти величину максимальной работы помимо работы расширения (полезной работы, см. гл. 1):

$$\delta w_{\text{пол}} = dH - TdS. \quad (7.6)$$

В дальнейшем для максимальной работы помимо работы расширения мы будем использовать обозначение со штрихом:  $w'_{\text{пол}}$ . Исходя из (7.6), видно, что максимальную работу помимо работы расширения обратимого химического процесса, совершаемого над системой при постоянной температуре и постоянном давлении, можно выразить через изменение функции Гиббса:

$$w'_{\text{пол}} = \Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r(H - TS) = \Delta_r G. \quad (7.7)$$

Функцию Гиббса также некоторое время называли свободной энергией. Представляет интерес более детально разобраться с термином «свободная энергия».

Если  $|\Delta_r U| \gg |-T\Delta_r S|$ , то работа, как это обычно полагают, возникает в существенной степени за счет изменения химической энергии, описываемой  $\Delta_r U$ . Этот результат представляется совершенно очевидным: в случае химического процесса изменение внутренней энергии (или энтальпии) системы обусловлено главным образом изменением химических связей, что и приводит к выделению энергии. Выделяющаяся энергия, как можно было интуитивно полагать, но это будет детально обсуждено ниже, и должна быть источником работы. Заметим, что, как формально следует из (7.5), не все изменение внутренней энергии конвертируется в работу. Работа создается за счет внутренней энергии  $U$  за вычетом слагаемого  $TS$ . Поэтому функцию  $U - TS$  и называли «свободной энергией», т. е. способной производить работу. Слагаемое  $TS$  называли «связанной энергией», причем понятие «связанной энергии» осталось нераскрытым.

Все сказанное можно распространить и на ситуацию с функцией Гиббса, где величину  $(H - TS)$  также можно назвать свободной энергией, или свободной энтальпией. В случае функции Гиббса изменение величины  $(H - TS)$  при постоянных значениях температуры и давления в обратимом процессе равно максимальной работе, помимо работы расширения работе.

Чтобы не смешивать оба понятия, величину  $(U - TS)$  чаще стали называть «свободной энергией» или «свободной энергией Гельмгольца», а величину  $(H - TS)$  — «свободной энергией Гиббса». Так как по определению энергия — это способность производить работу, то функции  $(U - TS)$  и  $(H - TS)$  должны представлять собой энергию. Поэтому возникли и другие названия для этих функций: «энергия Гельмгольца» и «энергия Гиббса».

Исторически эти функции получали и другие, весьма разнообразные, названия. В настоящее время ИЮПАК не рекомендует к использованию термины «свободная энергия», «свободная энергия Гельмгольца», «свободная энергия Гиббса», «свободная энтальпия», «термодинамический потенциал» и т. д. В результате рекомендаций больших групп специалистов ИЮПАК принял к использованию только термины «**A-энергия (функция) Гельмгольца**» и «**G-энергия (функция) Гиббса**», тем самым включив в одно определение два неоднородных понятия: энергия и функция.

Действительно, энергия характеризует способность производить работу, а функция может только описывать процесс. В современных публикациях значительное число авторов использует понятие «энергия», другие, например [2–8], — «функция». Наиболее резко по этому поводу высказался Р. И. Кричевский [2, с. 228]. Цитируя Г. Гельмгольца [1]: «При всех изотермических изменениях, при которых  $dT = 0$ , работа производится только за счет свободной энергии. Связанная энергия ( $TS$ ) изменяется при этом за счет поглощенной или отданной теплоты», Р. И. Кричевский пишет: «Это неосторожное утверждение Гельмгольца внесло путаницу в представления многих. Вероятно, ни об одной характеристической функции не было написано столько чепухи (и, к сожалению, продолжают писать), сколько о свободной энергии по Гельмгольцу. Прежде всего, величина  $A$  (или величина  $TS$ ) не является энергией, а только имеет размерность энергии».

Почему возникло сомнение в том, что величина  $A$  является энергией? Допустим, что функции Гельмгольца и Гиббса являются энергиями. Но тогда, если величина представляет собой энергию, изменение этой величины в соответствии с определением понятия энергии или должно сопровождаться возникновением работы, или должно отражать переход из одного вида энергии в другой, причем сумма всех видов энергии должна оставаться неизменной. Однако очевидно, что такие требования невозможно распространить на функцию Гельмгольца. Действительно, рассмотрим обратимое расширение идеального газа при постоянной температуре от начального давления  $p_{\text{нач}}$  до конечного давления  $p_{\text{кон}}$  с совершением работы:

$$w = RT \ln(p_{\text{кон}}/p_{\text{нач}}).$$

Очевидно, что эта работа совершается за счет теплоты термостата, обеспечивающего поддержание температуры расширяющегося газа. Однако изменение функции Гельмгольца для термостата равно нулю:

$$\begin{aligned} \Delta A(\text{термостат}) &= \Delta U(\text{термостат}) - T\Delta S(\text{термостат}) = \\ &= \Delta U(\text{термостат}) - T[\Delta U(\text{термостат})/T] = 0. \end{aligned}$$

Следовательно, функция Гельмгольца в производстве работы оказывается незадействованной.

Более того, покажем, что функция Гельмгольца и не сохраняется. С этой целью рассмотрим необратимое свободное расширение идеального

газа в вакуум при постоянной температуре. В этом процессе газ не производит работу ( $w = 0$ ), передача теплоты также отсутствует ( $q = 0$ ), и поэтому внутренняя энергия газа не меняется, и температура газа сохраняется. Изменения энтальпии также не происходит. Состояние окружения не меняется. В процессе расширения происходит уменьшение давления газа от  $p_{\text{нач}}$  до  $p_{\text{кон}}$ . Изменение функции Гельмгольца в процессе расширения описывается энтропийным слагаемым:

$$\Delta A = RT \ln(p_{\text{кон}}/p_{\text{нач}}) = -T\Delta S < 0.$$

Таким образом, функция Гельмгольца уменьшается, но работа не возникает. При этом нельзя сказать, в какой именно вид энергии переходит изменение величины  $\Delta A$ . Следовательно, значение функции Гельмгольца не сохраняется. В процессе расширения идеального газа в вакуум происходит возрастание энтропии газа и, соответственно, величины  $T\Delta S$ . Однако член  $T\Delta S$  увеличился не благодаря передаче теплоты или совершения работы: к изменению энтропии и величины  $T\Delta S$  привело изменение состояния. Следовательно, член  $T\Delta S$  также не является ни энергией, ни связанной энергией. (К сожалению, в последнее время стало распространяться ошибочное представление о том, что член  $TS$  представляет собой энергию хаотического движения молекул [9, p. 116]).

Приведенный пример свидетельствует о том, что функция Гельмгольца действительно энергией не является. Аналогичное рассуждение можно провести и для функции Гиббса, которая также не является энергией. Очевиден вывод, что функция Гельмгольца и функция Гиббса изменились только потому, что изменилось состояние системы. Можно указать на такую аналогию: связь процесса и функции Гиббса (Гельмгольца) такая же, как и связь между объектом и его изображением в зеркале: изображение объекта в зеркале не может контролировать поведение объекта. Поэтому можно заключить, что полная энергия системы характеризуется только единственной функцией, роль которой выполняет внутренняя энергия, и употребление понятия «энергия» для других дополнительных функций, вообще говоря, не оправдано. Отметим, что процесс получения работы за счет изменения внутренней энергии не сопровождается какими-либо ограничениями на протекание процесса, как то: обратимость процесса, постоянство температуры, давления или объема.

В этом отношении истинная (внутренняя) энергия существенно отличается от энергий Гиббса и Гельмгольца, требующих оговаривать условия протекания процесса. В то же время функции Гельмгольца и Гиббса незаменимы при проведении вычислений. Распространено также мнение, что энергия Гельмгольца представляет собой часть внутренней энергии, что формально следует из уравнения (1.49):  $U = A + TS$ . В этом случае часть внутренней энергии должна также являться энергией, но величина  $A$ , как это было показано ранее, энергией не является. Уравнение  $U = A + TS$  можно использовать для расчетов.

Известно также мнение, что функции Гельмгольца и Гиббса являются не совсем обычными энергиями и поэтому могут не сохраняться [10, р. 113]. Однако такие функции не имеют права называться энергиями, т. к. нарушение закона сохранения энергии недопустимо.

Почему же ИЮПАК принял столь далеко не однозначное определение для функций  $A$  и  $G$ ? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к анализу уравнения (7.7).

Согласно уравнению (7.7), максимальная работа помимо работы расширения химической системы при постоянстве температуры и давления представляет собой сумму двух слагаемых:

$$w_{1\text{пол}} = \Delta_r H, w_{2\text{пол}} = -T\Delta_r S. \quad (7.8)$$

Отметим, что ввиду неравенств (7.1) оба слагаемых имеют одинаковый знак ( $< 0$ ). Предполагается, что первое слагаемое возникает за счет использования химической энергии системы. Суммарная работа помимо расширения благодаря второму слагаемому превышает величину изменения химической энергии системы, равной  $\Delta_r H$ . Однако химическая система не располагает добавочной энергией для выполнения работы, описываемой вторым слагаемым. Остается единственный выход, что работа  $w_{2\text{пол}}$  возникает за счет использования термической энергии термостата [10, р. 116]:

$$w_{2\text{пол}} = q_{2, \text{термостат}} = \Delta H_{2, \text{термостат}} = -T\Delta_r S. \quad (7.9)$$

Особенно это очевидно, когда химический процесс является эндотермическим, т. е.  $\Delta_r H > 0$ , но  $\Delta_r G < 0$ .

Формально выражение (7.9) можно рассматривать как нарушение второго начала термодинамики, но это не так, и объяснение будет дано ниже.

Обратимся к рассмотрению первого слагаемого в (7.8). Общепринято считать, что если химическая энергия, выделяемая в процессе в виде теплоты, перейдет к термостату, то ее использование для производства работы будет невозможно в силу второго закона термодинамики. В этом случае необходимо полагать, что энергия, описываемая изменением энтальпии системы,  $w_{1\text{пол}} = \Delta_r H$ , используется для производства работы напрямую, минуя тепловые стадии. Такой вывод существует в литературе (см., например, К. Денбиг [11, р. 74]: «*For certain types of reaction it is possible to obtain a direct conversion of chemical energy into electricity...*» Аналогичное мнение о прямой конверсии химической энергии в работу содержится и в [12, р. 273, 406]). Интересно отметить следующее противоречие: считается, что работа в объеме  $\Delta_r H$  не может быть выполнена за счет теплоты термостата из-за нарушения второго начала, но работа в объеме  $-T\Delta_r S$  может выполняться за счет теплоты термостата, несмотря на нарушение второго начала.

Необходимо отметить, что прямое использование внутренней химической энергии ( $\Delta_r U$ ) для получения работы исключить полностью нельзя. Предполагается, что это имеет место в ряде полимерных систем [13] и

в процессах мускульного сокращения в живых организмах (см., например, [14]). Однако эти процессы настолько сложны, что их детальное описание на молекулярном уровне пока отсутствует.

Следует признать, что представление о возможности прямого использования химической энергии в соответствии с (7.7) осталось не раскрытым, не доказанным и гипотетическим.

Тем не менее, предположение о прямой конверсии химической энергии ( $\Delta H$ ) в работу согласуется с обоими определениями величины  $G$  — энергия или функция. Действительно, если функция Гиббса является реальной энергией, то работа будет производиться и за счет химической энергии ( $\Delta H$ ), и за счет теплоты термостата ( $-T\Delta S$ ). Если считать, что функция Гиббса не является энергией, то в качестве источника энергии для выполнения работы опять-таки следует рассматривать прямое использование химической энергии ( $\Delta H$ ) и использование теплоты термостата ( $-T\Delta S$ ) [3]. То есть в обоих случаях величина энергии, конвертируемой в работу, равна изменению функции Гиббса  $\Delta H - T\Delta S$ . Таким образом, в рамках двух противоположных подходов источник энергии для производства работы оказывается одним и тем же. В этой ситуации ИЮПАК поступил мудро, сохранив оба наименования — «функция» и «энергия» — для функций  $A$  и  $G$ .

К сожалению, использование слова «энергия» в определении ИЮПАК для функций Гельмгольца и Гиббса все же внесло большую путаницу. Поэтому существуют многочисленные мнения, что за рассматриваемыми функциями необходимо сохранить только названия «функция Гельмгольца» и «функция Гиббса» [2–7].

Вернемся к рассмотрению первого слагаемого в (7.8). Работа в химических системах выполняется с помощью инструментов. Инструменты, производящие работу, высоко специализированы. Например, цилиндры и поршни для производства работы при постоянной температуре могут использовать только теплоту. Потреблять напрямую энергию, выделяемую в ходе химического процесса, не в форме теплоты, они не способны. Поэтому необходимо заключить, что любые используемые инструменты могут производить работу, потребляя только один тип энергии. Этой энергией может быть только термическая энергия термостата, т. к. отдельные части системы находятся в тепловом контакте только с термостатом, термическая энергия которого уже используется инструментами для совершения полезной работы (слагаемое  $w_{2\text{пол}}$ ). Поэтому и для первого слагаемого следует записать:

$$w_{1,\text{пол}} = q_{1,\text{термостат}} = \Delta H_{1,\text{термостат}} = \Delta H. \quad (7.10)$$

Таким образом, полезная работа, производимая системами с помощью инструментов при постоянной температуре и давлении и описываемая уравнением (7.7), возникает только благодаря термической энергии термостата (окружения) [9]:

$$\begin{aligned}
 w'_{\text{пол}} &= w_{1, \text{пол}} + w_{2, \text{пол}} = q_{1, \text{термостат}} + q_{2, \text{термостат}} = \\
 &= \Delta H_{1, \text{термостат}} + \Delta H_{2, \text{термостат}} = \\
 &= \Delta H_{\text{термостат}} = \Delta_r H - T \Delta_r S = \Delta_r G.
 \end{aligned}
 \tag{7.11}$$

Так как  $G$  — функция состояния, то ее изменение не зависит от того, выполняется работа или нет. Это является косвенным указанием на то, что полезная работа не может выполняться за счет энергии Гиббса.

Химическая энергия системы ( $\Delta_r H$ ) выделяется в виде теплоты и не используется в прямом виде для производства работы. Это следует также из рассмотрения элементарного акта реакции: в результате протекания элементарного акта энергия, выделяемая в реакции, сосредотачивается на степенях свободы молекул-продуктов. Далее избыточная энергия продуктов переходит к окружению в процессе релаксации, и поэтому напрямую использовать химическую энергию для выполнения работы невозможно. Представление о прямом использовании химической энергии для совершения работы является широко распространенным заблуждением. Тем не менее, значение энтальпии ( $\Delta_r H$ ) вместе со значением энтропийного слагаемого ( $-T \Delta_r S$ ) контролируют величину теплоты, равной  $\Delta_r H - T \Delta_r S = \Delta_r G$ , забираемой инструментами от термостата для производства **обратимой** работы. Этот контроль обеспечивается тем, что процесс происходит в пределе обратимого и равновесного процесса. Выполнение полезной работы за счет теплоты окружения всегда должно сопровождаться протеканием химической реакции. Не будет реакции — будет нарушение второго начала.

Рассмотрим работу, которая совершается инструментами при обратимом транспорте реагентов из стандартных состояний в реактор и продуктов из реактора в стандартные состояния. Производство теплоты и работы химической системы демонстрирует рисунок 7.1. Реактор и термостат находятся в тепловом контакте.

Изменение функции Гиббса в ходе транспорта реагентов имеет вид:

$$\begin{aligned}
 w'_{\text{пол}} &= \Delta G(\text{реагенты: стандартные состояния} \rightarrow \text{реактор}) + \\
 &\quad + \Delta G(\text{продукты: реактор} \rightarrow \text{стандартные состояния}) = \\
 &= \Delta G(\text{реагенты в реакторе}) - \Delta G(\text{реагенты в стандартном состоянии}) + \\
 &\quad + \Delta G(\text{продукты в стандартном состоянии}) - \Delta G(\text{продукты в реакторе}) = \\
 &= \Delta G(\text{продукты в стандартном состоянии}) - \Delta G(\text{реагенты в стандартном} \\
 &\quad \text{состоянии}) = \Delta_r G^\circ.
 \end{aligned}$$

При выводе этого выражения было учтено, что:

$$\Delta G(\text{реагенты в реакторе}) = \Delta G(\text{продукты в реакторе})$$

ввиду существования в реакторе химического равновесия.

На рисунке 7.1 показано, что инструменты вытягивают теплоту из термостата в количестве  $\Delta_r G$  и превращают эту теплоту в обратимую работу благодаря одновременному обратимому транспорту реагентов из стандартных состояний в реактор и продуктов из реактора — в стандартные состояния. Необходимо заметить, что реагенты перед впуском в реактор должны находиться в тех же термодинамических состояниях

(одинаковые значения химических потенциалов), что и реактанты в реакторе, чтобы не нарушать обратимость процесса. Аналогичные требования предъявляются и к продуктам реакции. Теплота в объеме  $-\Delta_r H$ , возникающая в реакторе, переходит к термостату. В результате протекания процесса энтальпия термостата меняется на величину энтропийного слагаемого:

$$\Delta H_{\text{термостат}} = \Delta_r G - \Delta_r H = -T\Delta_r S.$$

Если изменение энтропии в реакции отрицательно ( $\Delta_r S < 0$ ), то максимальная полезная работа меньше химической энергии (энтальпии) реакции:  $|\Delta_r G| < |\Delta_r H|$ . В этом случае инструменты для выполнения обратной работы забирают из термостата теплоту в меньшем объеме, чем в него поступает благодаря протеканию химической реакции. Поэтому термостат получает теплоту в объеме  $-T\Delta_r S$ .

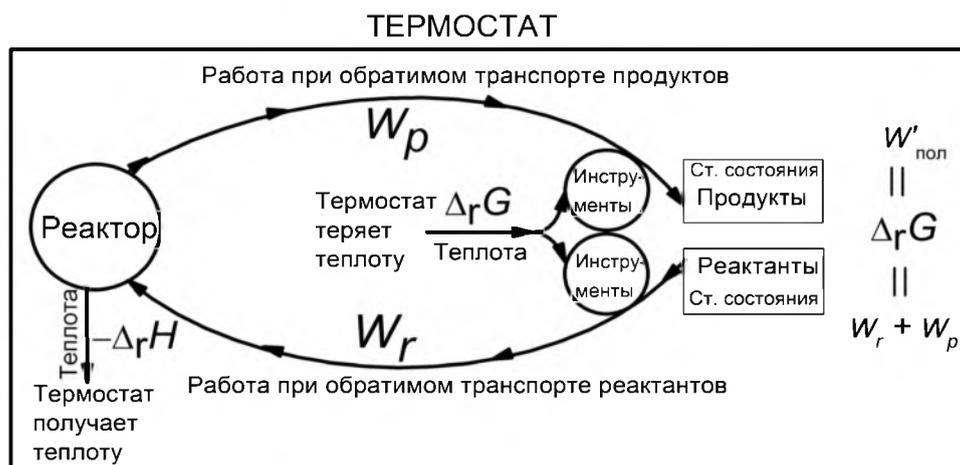


Рис. 7.1

*Получение обратимой работы и теплоты в химической системе*

В традиционном изложении производство работы при  $\Delta_r S < 0$  вызывает ряд вопросов, на которые невозможно дать правильные ответы. Дело в том, что в традиционном изложении химическая энергия реакции ( $\Delta_r H$ ) делится на две части: одна часть, равная  $\Delta_r G$ , тратится прямым образом на выполнение работы, а вторая часть, равная  $T\Delta_r S$ , в виде теплоты поступает в термостат. Вопросы: почему система, обладая энергией для совершения работы, вынуждена часть химической энергии обязательно направлять в термостат? Почему нельзя всю химическую энергию использовать для производства работы? Как система может определить, когда и в каком объеме необходимо направлять часть химической энергии в термостат? В нашей интерпретации эти вопросы не возникают, т. к. вся теплота в объеме  $-\Delta_r H$  поступает в термостат, а для выполнения работы инструменты забирают из термостата теплоту в объеме  $\Delta_r G$ , и проблемы деления теплоты реакции на две части не существует.

Если изменение энтропии в ходе реакции положительно ( $\Delta_r S > 0$ ), то максимальная полезная работа больше химической энергии реакции:  $|\Delta_r G| > |\Delta_r H|$ . В этом случае инструменты в ходе выполнения обратимой работы забирают из термостата теплоту в большем объеме, чем в него поступает благодаря протеканию химической реакции. Поэтому термостат теряет теплоту в объеме  $-T\Delta_r S$ . Более того, полезная работа может иметь место и при эндотермичности процесса, когда  $\Delta_r H > 0$ , но  $\Delta_r H < T\Delta_r S$ . Но и в этом случае инструменты будут поглощать теплоту из термостата в объеме  $\Delta_r G$  и конвертировать теплоту в работу.

Традиционное изложение не может объяснить производство работы при  $\Delta_r S > 0$  и  $\Delta_r H < 0$ , т. к. для этого требуется передать от термостата к системе теплоту в объеме  $T\Delta_r S$ . Действительно, в традиционном описании в случае обратимого процесса вся химическая энергия в объеме  $\Delta_r H < 0$  конвертируется в работу и система имеет ту же температуру, что и термостат. Поэтому теплопередача невозможна. Если процесс получения работы неидеален, то часть химической энергии выделяется в виде теплоты, и система будет иметь более высокую температуру, чем термостат, и теплопередача энергии от термостата к системе тем более невозможна. В предлагаемой интерпретации элементарная работа  $\delta w'_{\text{пол}}$  выполняется за счет теплоты системы, что приводит к понижению температуры системы, а затем температура системы восстанавливается за счет притока теплоты от термостата, т. е. проблема передачи теплоты от термостата к системе не возникает.

Сумма работы и теплоты, оставшейся в термостате после реакции, равна:

$$\Delta E = -w'_{\text{пол}} - T\Delta_r S = -\Delta_r G - T\Delta_r S = -\Delta_r H, \quad (7.12)$$

т. е. равна термической энергии, выделяемой системой в необратимом процессе без совершения работы. При этом функции Гельмгольца и Гиббса, не являясь энергиями, обеспечивают математическое описание протекания процесса, в ходе которого производится полезная работа. Равенство  $w'_{\text{пол}} = \Delta_r G$  справедливо только потому, что полезная работа обратимого процесса выполняется за счет теплоты, отбираемой от термостата:

$$w'_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{термостат}} = \Delta_r G. \quad (7.13)$$

Если инструменты забирают теплоту от термостата, то почему следует ограничиться только величиной, равной  $\Delta_r G$ ? Казалось бы, можно забрать и больше теплоты, и получить работу в объеме, большем, чем  $\Delta_r G$ . Однако общая теория говорит, что максимальную полезную работу можно получить только в обратимом процессе, и эта максимальная работа равна  $\Delta_r G$ . Если инструменты заберут от термостата теплоту в большем количестве, чем  $\Delta_r G$ , то это приведет к появлению необратимых стадий и к нарушению работы устройств, что будет далее показано на конкретных примерах поршневых и осмотических систем. Если инструменты заберут от термостата теплоту в меньшем количестве, чем  $\Delta_r G$ , то это также при-

ведет к появлению необратимых стадий и работа будет произведена в меньшем объеме, чем  $\Delta_r G$ .

Отметим, что предлагаемое описание процесса производства работы за счет теплоты термостата не находится в противоречии со вторым законом термодинамики. Второй закон термодинамики запрещает производство работы в циклическом процессе, единственным результатом которого является поглощение теплоты из резервуара и полная конверсия этой поглощенной теплоты в работу [9, р. 94]. В обратимых системах поглощение теплоты из термостата (резервуара) сопряжено не только с производством работы, но (что очень важно) с протеканием процесса (например химической реакции) внутри системы. Поэтому нарушения второго закона термодинамики при этом не происходит.

Может возникнуть недоумение, почему полезная работа выполняется за счет термической энергии термостата, в то время как величина работы рассчитывается через изменение функции Гиббса в обратимом процессе только для системы без участия термостата. Дело в том, что расчет по уравнению (7.7) использует термодинамические параметры только начального и конечного состояний системы. Работа возникает в результате конкретной реализации перехода между этими состояниями. Конкретная реализация обратимого процесса не описывается уравнением (7.7) и может быть осуществлена различными способами, в том числе и с активным участием окружающей среды, что и было продемонстрировано выше. По какому бы пути не шел обратимый процесс, величина максимальной полезной работы будет однозначно вычисляться по уравнению (7.7).

В любом термодинамическом процессе происходит изменение функции Гиббса на величину  $\Delta G$ , но это отнюдь не означает обязательного выполнения работы в объеме, численно равном  $\Delta G$ . Если процесс необратим, но совершается с выполнением работы, то по аналогии с (7.13) величину выполняемой работы можно записать так:

$$w_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{термостат}} = \eta \Delta_r G, \quad (7.14)$$

где  $\eta$  — коэффициент эффективности выполнения работы,  $0 \leq \eta \leq 1$ . Если процесс обратимый, то  $\eta = 1$ , если необратимый процесс совершается без производства работы, то  $\eta = 0$ .

Эффективность выполнения работы в объеме, численно равном  $\eta \Delta G$ , не означает существования бесполезной работы, например, направленной на преодоление трения, в объеме, численно равном  $(1 - \eta) \Delta G$ . Работа выполняется только при создании соответствующих условий, существенным из которых является наличие инструментов, с помощью которых выполняется работа. В зависимости от целесообразности, например, для получения максимальной мощности (см. гл. 13), инструменты могут быть настроены на производство работы с эффективностью заведомо меньше единицы. Если имеет место трение, то полезная работа меньше максимальной на величину работы, используемой для преодоления трения.

Поступление теплоты от реактора к термостату в объеме  $-\Delta_r H$  не сказывается на работе термостата ввиду его бесконечности. (Чтобы избежать путаницы в знаках, заметим, что теплота реакции — это  $\Delta_r H$ , а выделенная теплота в реакторе или переданная другому телу теплота — это  $(-\Delta_r H)$ ).

В заключение этого раздела, подводя итоги, можно сказать следующее.

Рассмотрение общих положений получения теплоты и работы в химических системах, а также в дальнейшем отдельных примеров, показывает, что, в противоречие с традиционным изложением химической термодинамики, энергии Гельмгольца и Гиббса не являются источниками энергии для совершения работы. Энергии Гельмгольца и Гиббса служат прекрасным математическим аппаратом для расчета энергетики химических систем. Источником энергии для производства работы в химических системах служит термическая энергия термостата или окружения, что не находится в противоречии со вторым законом термодинамики. Химическая энергия, равная  $\Delta_r H$ , не участвует в производстве работы и выделяется в термостат (или в окружение) в виде теплоты. Поэтому, несмотря на то, что в выражении для полезной работы  $w'_{\text{пол}} = \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$  химическая энергия фигурирует в виде слагаемого, она не является источником энергии для совершения полезной работы, что также противоречит традиционному изложению. Предложенная концепция получения работы, основанная на экстракции теплоты из термостата (окружения) рабочими инструментами в процессах транспорта реагентов, решает ряд проблем традиционного изложения получения работы, например, отпадает необходимость использования представления о прямой конверсии химической энергии в работу. Предлагаемая концепция не меняет и не отбрасывает достижения традиционной термодинамики, основанные на прекрасном математическом аппарате, но создает новое понимание физической сущности рассматриваемых процессов, которое приводит к непротиворечивому описанию термодинамических явлений.

Применение изложенной концепции производства работы и теплоты к поршневым системам рассмотрено в этой главе ниже. Производство работы в осмотических системах рассмотрено в главе 13, получение электрической энергии в концентрационных и гальванических элементах проанализировано в главе 15. Во всех случаях показано, что совершение обратимой полезной работы происходит именно за счет теплоты термостата.

## 7.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ТЕРМОСТАТА

Выше было отмечено, что термостат играет значительную роль в протекании термодинамических процессов. Для уяснения его роли необходимо рассмотреть изменение фундаментальных функций и энтропии как в термостате, так и в объединенной системе, включающей реакционную

систему с устройством для накопления потенциальной энергии и термостат. Начнем с термостата.

Будем считать, что термостат (или окружение) функционирует при постоянной температуре и давлении. Изменение энтальпии термостата ( $\Delta H_{\text{термостат}}$ ) будем полагать равным изменению внутренней энергии термостата ( $\Delta U_{\text{термостат}}$ ):  $\Delta H_{\text{термостат}} = \Delta U_{\text{термостат}}$ . Термостат участвует только в тепловых процессах. Поэтому изменение энтальпии термостата равно теплоте ( $q$ ), поступившей в термостат:  $\Delta H_{\text{термостат}} = q$ . Энтропия термостата изменится при этом на величину  $\Delta S_{\text{термостат}} = q/T$ . Функция Гиббса термостата не изменится:  $\Delta G_{\text{термостат}} = 0$ . Отметим, что все эти изменения не зависят от характера процесса в реакционной системе (обратимый он или необратимый).

Рассмотрим далее изменение в термодинамических процессах фундаментальных функций и энтропии всей системы вместе с термостатом в обратимых процессах. Покажем, что в этом случае изменение всех фундаментальных функций и энтропии равно нулю. Рассмотрим энтропию.

Изменение энтропии системы вместе с термостатом складывается из изменения энтропии реагентов в реакции ( $\Delta_r S$ ) и из изменения энтропии термостата. Как следует из рисунка 7.1, изменение энтропии термостата возникает благодаря поступлению теплоты от реактора ( $-\Delta_r H/T$ ) и благодаря отбору теплоты инструментами ( $\Delta_r G/T$ ), что в сумме дает величину изменения энтропии термостата, равную ( $-\Delta_r S$ ). Таким образом, сумма изменения энтропий реагентов и термостата в обратимых процессах равна нулю [2, с. 251]:

$$\Delta_r S + \Delta S_{\text{термостат}} = 0. \quad (7.17)$$

Отметим, что если в обратимом процессе  $\Delta_r S > 0$ , то обязательно  $\Delta S_{\text{термостат}} < 0$ . Энтропия термостата уменьшается только вследствие передачи теплоты к рассматриваемой системе. Однако температура системы не меняется. Это означает, что вся переданная системе теплота термостата тратится на совершение работы.

Рассмотрим изменение энтальпии в обратимом процессе. Превращение реагентов сопровождается изменением энтальпии реагентов в объеме  $\Delta_r H$ . Энтальпия термостата изменяется за счет теплоты, поступающей от реактора ( $-\Delta_r H$ ), и благодаря оттоку теплоты, вызванному работой инструментов ( $\Delta_r G$ ). Это приводит к суммарному изменению энтальпии термостата, равному ( $\Delta H_{\text{термостат}} = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T\Delta_r S$ ). В изменение общей энтальпии вносит также вклад изменение энтальпии устройства для накопления потенциальной энергии. Это изменение энтальпии равно произведенной работе ( $-\Delta_r G$ ). Суммируя три вклада:  $\Delta_r H$ ,  $-T\Delta_r S$  и  $-\Delta_r G$ , получаем, что энтальпия всей системы с учетом термостата не меняется.

Обратимся к необратимым процессам. Согласно (1.18), изменение энтальпии системы в химическом процессе, происходящем при постоянных давлении и температуре, можно записать так:

$$\Delta_r H = q + w_{\text{пол}}. \quad (7.18)$$

В общем случае величину полезной работы можно записать так:

$$w_{\text{пол}} = \eta \Delta_r G, \quad (7.19)$$

где  $\eta$  — коэффициент эффективности выполнения работы.

Т. к. система находится в тепловом контакте с термостатом, то выделяемая системой теплота будет поступать в термостат. Тогда изменение энтальпии и энтропии термостата запишем так:

$$\Delta H_{\text{термостат}} = -q. \quad (7.20)$$

$$\Delta S_{\text{термостат}} = -q/T. \quad (7.21)$$

Складывая (7.18) и (7.20), получаем уравнение для изменения суммы энтальпий системы и термостата:

$$\Delta_r H + \Delta H_{\text{термостат}} - w_{\text{пол}} = \Delta_r H + \Delta H_{\text{термостат}} - \eta \Delta_r G = 0. \quad (7.22)$$

Если  $\eta = 0$ , то вся теплота необратимого процесса, происходящего в системе, переходит к термостату. Если  $\eta = 1$ , то в обратимом процессе с учетом (7.1) энтальпия термостата понижается:

$$\Delta H_{\text{термостат}} = -T \Delta_r S. \quad (7.23)$$

Выражая в (7.22) энтальпии через функции Гиббса, находим:

$$\Delta_r G + T \Delta_r S + \Delta G_{\text{термостат}} + T \Delta S_{\text{термостат}} - \eta \Delta_r G = 0, \quad (7.24)$$

и отсюда

$$\Delta_r S + \Delta S_{\text{термостат}} + (1 - \eta) \cdot \Delta_r G/T = 0, \quad (7.25)$$

или

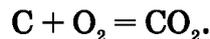
$$\Delta_r S + \Delta S_{\text{термостат}} + w_{\text{пол}}(1 - \eta)/\eta = 0. \quad (7.26)$$

Уравнение (7.26) позволяет установить связь между энтропиями термостата и системы для любого необратимого процесса.

### 7.3. РАБОТА ПОРШНЕВЫХ СИСТЕМ

Работа поршневых систем, генерируемая химическим процессом, представляет собой простой и поучительный пример получения полезной работы за счет теплоты термостата. Рассмотрим работу поршневых систем на примере гипотетического и идеализированного равновесного ящика Вант-Гоффа (РЯВГ) [15].

Рассматриваемая система (рис. 7.2) содержит реактор, в котором реакция находится в равновесии. В качестве примера в [14] взята реакция окисления углерода до углекислого газа:



Реактор снабжен двумя окнами с полупроницаемыми мембранами. Левое окно пропускает только  $\text{O}_2$ , а правое —  $\text{CO}_2$ . В верхней части реактора находится цилиндр с поршнем для поддержания постоянного давления в реакторе. Система содержит сосуды с кислородом и углекислым газом при стандартных давлениях. Имеются переносные цилиндры, ко-

торые позволяют транспортировать кислород из стандартного состояния в реактор и диоксид углерода — из реактора в сосуд с  $\text{CO}_2$ .

Эти же переносные цилиндры предназначены для выполнения работы. Все части системы находятся в тепловом контакте с термостатом. Температура системы постоянна и задается термостатом.

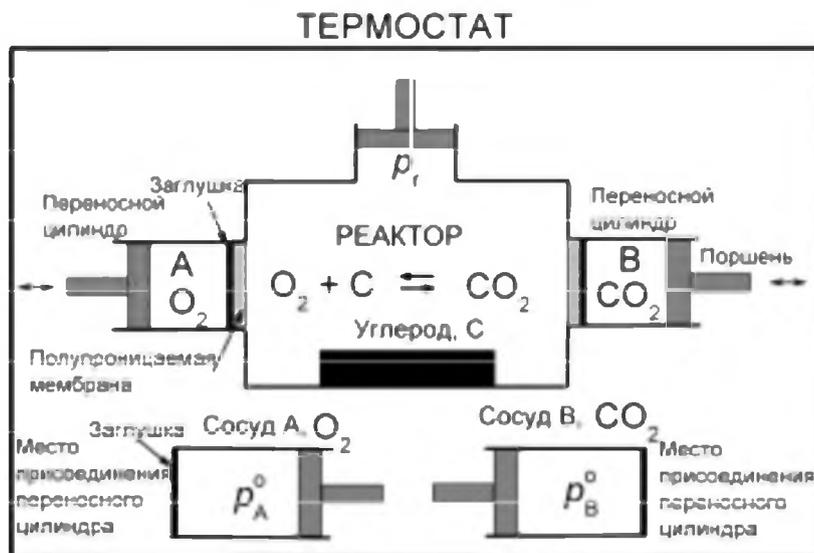


Рис. 7.2

*Равновесный ящик Вант-Гоффа*

Рассмотрим получение работы. Для этого переносной цилиндр А присоединяем к очень большому сосуду с кислородом. С помощью поршней передвигаем небольшое количество кислорода (1 моль) из сосуда в переносной цилиндр без изменения давления. Эта процедура происходит без изменения функции Гиббса всей системы. Затем обратимым образом производим расширение кислорода в переносном цилиндре от давления  $p^\circ$  до величины равновесного давления в реакторе  $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$ . При этом совершается механическая работа, равная изменению функции Гиббса:

$$w = \Delta_r G_1 = RT \ln[p_{\text{равн}}(\text{O}_2)/p^\circ].$$

Источником энергии для этой работы служит термическая энергия термостата.

Далее присоединяем переносной цилиндр к реактору и вводим в реактор кислород при постоянном давлении, которое на бесконечно малую величину превышает  $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$ . При этом над системой будет совершена работа ( $w_{\text{введения}}$ ), равная произведению  $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$  на объем кислорода ( $V$ ), который возникает в переносном цилиндре после расширения кислорода, попавшего в цилиндр из сосуда с кислородом:

$$w_{\text{введения}} = p_{\text{равн}}(\text{O}_2) \cdot V = RT.$$

Полное давление в реакторе при введении кислорода не меняется благодаря цилиндру и поршню в верхней части реактора. В результате система в реакторе совершит работу, равную  $(-RT)$ . В итоге сумма работ при введении кислорода в реактор равна нулю, и этот процесс происходит без изменения функции Гиббса. Аналогичным образом переносим

равное количество диоксида углерода из реактора в очень большой сосуд с  $\text{CO}_2$ . В результате будет совершена обратимая работа, сопряженная с превращением кислорода в диоксид углерода:

$$\begin{aligned} w'_{\text{пол}} &= \Delta_r G = RT \ln [p_{\text{равн}}(\text{O}_2)/p^\circ] + RT \ln [p^\circ/p_{\text{равн}}(\text{CO}_2)] = \\ &= -RT \ln [p_{\text{равн}}(\text{CO}_2)/p_{\text{равн}}(\text{O}_2)] = -RT \ln K_p = \Delta_r G^\circ. \end{aligned}$$

Химический потенциал твердого углерода в этом процессе не меняется, т. к. давление в реакторе и температура реактора не меняются.

Полученная работа является максимальной полезной работой реакции. Совершена она в результате использования только термической энергии термостата. Полезная работа возникает в ходе обратимого процесса. Обратимый процесс осуществляется выполнением обратимой работы при переводе реагентов из стандартного состояния в состояние равновесия в реакторе. Аналогичным образом выполняется обратимая работа при переводе продуктов из равновесного состояния в реакторе в стандартное. Именно использование равновесных состояний реагентов и продуктов в ходе реакции приводит к равенству (7.7): работа равна изменению функции Гиббса.

Казалось бы, за счет теплоты термостата можно получить и больше энергии, если произвести расширение порции кислорода, помещенной на первой стадии в переносной цилиндр, на больший объем, давление в котором будет меньше  $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$ . Однако в этом случае присоединение переносного цилиндра к реактору вызовет необратимое проникновение кислорода из реактора в цилиндр, что приведет к нарушению условий равновесия в реакторе, т. к. равновесное парциальное давление кислорода в реакторе будет превышать давление в переносном цилиндре. Работа устройства будет нарушена.

Если в результате расширения давление в цилиндре будет превышать парциальное давление кислорода в реакторе, то кислород из цилиндра будет необратимо расширяться в реактор. Таким образом, расширение кислорода в цилиндре соответствует оптимальному, если давление кислорода в конце процесса расширения становится равным равновесному парциальному давлению в реакторе. Невозможно получить полезную работу в объеме, превышающем величину работы в обратимом процессе.

Рассмотренный пример является наглядной иллюстрацией общих положений, изложенных выше. Отметим, что получение работы за счет теплоты термостата не означает, что здесь имеет место скрытый тепловой насос. Тепловой насос потребляет энергию для транспорта теплоты от менее нагретого тела к более нагретому телу. В нашем случае работа производится за счет теплоты окружения.

## Литература

1. *Helmholtz, H.* Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, № 124, Leipzig: 1902.
2. *Кричевский, И. Р.* Понятие и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. С. 441.

3. *Крэбтри, Б., Тейлор, Д.* в: Биохимическая термодинамика, под ред. М. Джоунс, М. : Мир, 1982, с. 373–426.
4. *Хейвуд, Р.* Термодинамика равновесных процессов. М. : Мир, 1983. С. 496.
5. *Lover, S.* chem1 virtual textbook,  
<http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>
6. *Strong, L.E., Halliwell, H.F.* An for Alternative to Free Energy Undergraduate Instruction. *J. Chem. Educ.*, 1970, v. 47, pp. 347–352, DOI: 10.1021/ed047p347.
7. *Бажин, Н. М., Пармон, В. Н.* Начала физической химии. М. : Инфра, 2015. С. 332.
8. *Bazhin, N. M.* Heat and Work of the Chemical Systems *J. Engineering Thermophysics*, v. 27, n. 1, pp. 72–81 (2018). DOI: 10.1134/S1810232818010083
9. *Atkins, P., de Paula, J.* *Physical Chemistry*, 9th ed., Oxford: Oxford University Press, 2010. P. 972.
10. *Levine, Ira N.* *Physical Chemistry*, 6-th edition, Higher Education, N.Y., 2009. P. 993
11. *Denbigh, K.* *The Principles of Chemical Equilibrium*, 3rd ed., The University Press: Cambridge, 1971. P. 493.
12. *Adam, K.* *Physical Chemistry*, Oxford, Clarendon Press, 1956.
13. *Steinberg, I. Z., Oplatka, A., Kachalsky, A.* Mechanochemical engines. *Nature*, v. 210, 1966. Pp. 568–570. DOI: 10.1038/210568a0.
14. *Davis, J., Wahr, P.A., Rall, J.A.* Molecular aspects of muscular contraction in *Principles of Exercise Biochemistry*, ed by Poortmans JR, 3<sup>rd</sup>. rev. ed. Med. Sport Sci. Basel: Karger, 46. Pp. 62–86
15. *Bazhin, N.M., Parmon, V. N.* Conversion of the Chemical Reaction Energy into Useful Work in the Van't Hoff Equilibrium Box. *J. Chemical Education*, Vol. 84, No. 6, 2007. Pp. 1053–1055. DOI: 10.1021/ed084p1053.

# ГЛАВА 8

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

### 8.1. СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ

#### 8.1.1. Основные определения

Успехи квантовой механики в начале XX в. дали толчок к развитию статистической физики, а в дальнейшем — и к ее применению при различных термодинамических расчетах. Статистическая физика позволяет рассчитывать такие термодинамические величины, как энтропия, фундаментальные функции, теплоемкость, константы равновесия и др., опираясь только на знание молекулярных и атомных констант: массы атомов, молекул, расстояния между атомами, частот колебаний и т. д., в то время как классическая (феноменологическая) термодинамика требует знания многих табличных величин, полученных в результате длительных экспериментальных исследований.

Статистическая физика базируется на распределении Гиббса, согласно которому вероятность  $W_i$  найти систему в состоянии с энергией  $E_i$  пропорциональна  $\exp(-E_i/kT)$ :

$$W_i \sim \Omega_i \exp(-E_i/kT), \quad (8.1)$$

где  $\Omega_i$  — статистический вес (статвес) состояния системы с энергией  $E_i$ . Считается, что все  $i$ -е состояния с данной энергией  $E_i$  равновероятны. Вероятность нахождения системы в  $i$ -м состоянии находим, учитывая, что вероятность найти систему во всем диапазоне доступных энергий равна единице:

$$W_i = \Omega_i \exp(-E_i / kT) / \sum_i \Omega_i \exp(-E_i / kT) = \Omega_i \exp[-E_i / (kT)] / Q, \quad (8.2)$$

где величина  $Q$

$$Q = \sum_i \Omega_i \exp(-E_i / kT) \quad (8.3)$$

называется статистической суммой (статсуммой) (*partition function*).

Статсумма играет исключительно важную роль в термодинамике, так как расчет разнообразных термодинамических величин обычно начинают с вычисления статсуммы.

Если система состоит из  $N$  невзаимодействующих одинаковых частиц (молекул), то вследствие принципа неразличимости этих частиц значение  $Q$  для этой системы таково:

$$Q = q^N / N!, \quad (8.4)$$

где  $q$  — статистическая сумма одной частицы,

$$q = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / (kT)], \quad (8.5)$$

где  $g_i$  и  $\varepsilon_i$  — статистический вес и энергия  $i$ -го уровня энергии молекулы.

Молекулы обладают поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергиями. Все эти виды энергии в общем случае дискретны. Расстояние между электронными уровнями энергии обычно составляет 1–5 эВ (10000–50000 см<sup>-1</sup>), между колебательными — 0,1–0,4 эВ (1000–4000 см<sup>-1</sup>), между вращательными — 10–100 см<sup>-1</sup> (1 см<sup>-1</sup>/молекула  $\Leftrightarrow$  11,963 Дж/моль). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около 1 см<sup>3</sup> расстояние между уровнями настолько мало, что распределение уровней можно считать непрерывным. Такое непрерывное распределение называют также Максвелл — Больцмановским. В случае, когда объем системы мал (наночастицы), расстояния между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости степеней свободы для движения молекул и, как следствие, отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия  $i$ -го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статсумма представляет собой произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i, \text{пост}} + \varepsilon_{i, \text{вр}} + \varepsilon_{i, \text{кол}} + \varepsilon_{i, \text{эл}} + \varepsilon_{i, \text{яд.сп}}, \quad (8.6)$$

$$q = q_{\text{пост}} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} q_{\text{эл}} q_{\text{яд.сп}}. \quad (8.7)$$

В (8.6) включена спиновая энергия ядер, а в (8.7) добавлена статсумма  $q_{\text{яд.сп}}$ , связанная с ядерным спиновым вырождением системы.

Рассмотрим выражения для различных статсумм. Заметим, что, в соответствии с выражением (8.3), статсуммы безразмерны.

### 8.1.2. Поступательная статсумма

Величина  $q_{\text{пост}}$  для одной молекулы рассчитывается по следующей формуле:

$$q_{\text{пост}} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \left( \frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} V, \quad (8.8)$$

где  $V$  — объем, в котором находятся молекулы;  $m$  — масса молекулы;  $M$  — молекулярная масса;  $N_A$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана.

Подставляя в (8.8) численные значения, находим:

$$q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{30} (MT)^{3/2} V, \quad (8.9)$$

где  $M$  — в кг/моль,  $V$  — в м<sup>3</sup>, или:

$$q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{27} (MT)^{3/2} V, \quad (8.10)$$

где  $V$  — в л.

Например, для атома водорода при  $T = 298,15$  К и  $V = 1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$  величина  $q_{\text{пост}} = 9,675 \cdot 10^{23}$ .

В дальнейшем нас часто будут интересовать величины, отнесенные к одному молю идеального газа, находящемуся в стандартном состоянии при  $p = 1$  бар. В этом случае нужно в (8.9) подставить для  $V$  его значение в м<sup>3</sup> при температуре  $T$ :

$$V = RT/p = 8,314 \cdot 10^{-5} T \text{ м}^3. \quad (8.11)$$

Тогда (8.10) для одной частицы приобретает вид:

$$q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}, \quad (8.12)$$

где  $M$  — в кг/моль. Следует отметить, что если  $p \neq 1$  бар, то величина  $q_{\text{пост}}$  равна:

$$q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2} / p. \quad (8.13)$$

Таблица 8.1

Поступательная статсумма атома кислорода

$T, \text{ К}$	298,15	500	1000	1500
$q \cdot 10^{-30}$	1,53	5,59	31,6	87,1

Видно, что величина поступательной статсуммы быстро растет с температурой.

### 8.1.3. Вращательная статсумма

Вращательные уровни энергии жестких линейных молекул (ротатор) описываются выражением:

$$\epsilon_{i,\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (8.14)$$

где  $I$  — момент инерции молекулы, который часто задается в единицах  $10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ ,  $J$  — вращательное квантовое число, которое принимает целочисленные значения 0, 1, 2, ... При этом статвес каждого уровня равен  $(2J+1)$ . Напомним, что молекула называется жесткой, если ее моменты инерции не зависят от энергетического состояния молекулы (за счет интенсивных внутримолекулярных движений момент инерции молекул может меняться). В большинстве случаев предположение о жестких молекулах оказывается оправданным.

Для жестких линейных молекул вращательная статсумма при высоких температурах имеет вид:

$$q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad (8.15)$$

где  $\sigma$  — число симметрии, равное числу различных положений молекулы, в которых молекула совпадает сама с собой и в которые она может попасть только путем вращений ее как целого (отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются). Возникновение числа  $\sigma$  связано с эффектами взаимодействия ядерных спинов и вращения из-за тождественности ядер. Реально это приводит к тому, что число вращательных состояний у молекул с тождественными ядрами в  $\sigma$  раз меньше, чем у аналогичной молекулы, но с различными ядрами. В случае симметричных линейных молекул число  $\sigma = 2$  (например, для  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCCH}$ ). В случае линейных несимметричных молекул число  $\sigma$  равно единице (например, для  $\text{HCl}$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{HCCD}$ ).

Подставляя в (8.15) численные значения, находим:

$$q_{\text{вр}} = 2,483 \cdot 10^{-2} I T / \sigma, \quad (8.16)$$

где  $I$  — момент инерции в вышеприведенных единицах —  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>.

В таблице 8.2 указаны параметры молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  (равновесное расстояние между атомами  $r_e$  и момент инерции), а в таблице 8.3 приведены значения вращательной статсуммы при различных температурах для этих молекул.

Таблица 8.2

Параметры молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ 

Молекула	$r_e$ , нм	$I \cdot 10^{-47}$ , кг·м <sup>2</sup>
$\text{H}_2$	0,0741	0,46
$\text{O}_2$	0,1207	19,35

Таблица 8.3

Вращательные статсуммы  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ 

$T$ , К	$q_{\text{вр}}$	
	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
298,15	1,70	71,6
1000	5,71	240,2
2000	11,42	480,4

Для жестких нелинейных молекул при высоких температурах

$$q_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad (8.17)$$

где  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  — главные моменты инерции молекул. Подставляя численные значения, находим:

$$q_{\text{вр}} = 6,935 \cdot 10^{-3} T^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} / \sigma, \quad (8.18)$$

где величины  $I_i$  берутся в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>. В качестве примера приведем вращательные статсуммы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$  (табл. 8.4), для которых моменты инерции в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup> равны 5,336 и 490,175 соответ-

ственно. Эти молекулы представляют собой сферические волчки, и поэтому у них все три момента инерции одинаковы. Число симметрии для этих молекул  $\sigma = 12$ . Видно, что для  $\text{CCl}_4$  величина статсуммы существенно превышает величину статсуммы для метана, что связано с гораздо бóльшим значением момента инерции у  $\text{CCl}_4$ .

Таблица 8.4

Вращательные статсуммы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$ 

T, К	$q_{\text{вр}}$	
	$\text{CH}_4$	$\text{CCl}_4$
298,15	36,7	$3,2 \cdot 10^4$
1000	225,3	$2,0 \cdot 10^5$
2000	637,10	$5,6 \cdot 10^5$

В случае произвольной молекулы число  $\sigma$  можно легко найти, если известна группа симметрии молекулы. Например,  $\text{CH}_4$  имеет группу симметрии  $T_d$ . В группе  $T_d$  операции симметрии, включающие только вращения, таковы:  $E$ ,  $8C_3$ ,  $3C_2$ . Следовательно, имеется 12 различных положений и  $\sigma = 12$ .

В таблице 8.5 приведены значения  $\sigma$  для молекул, относящихся к различным группам симметрии.

Число  $\sigma$  можно найти, и не пользуясь теорией групп. В этом случае необходимо сосчитать путем перебора все различные положения молекулы, в которых молекула совмещается сама с собой при поворотах. Для определения числа  $\sigma$  не следует привлекать представления об эквивалентных осях вращения, так как это в принципе неверный подход, способный привести к ошибкам. Например, в случае метана имеется четыре эквивалентных оси, проходящих через четыре связи С–Н. Так как вокруг каждой оси можно сделать три поворота, совмещающих молекулу саму с собой, то отсюда можно сделать вывод о существовании 12 различных положений, в которых молекула совпадает. Несмотря на то, что результат правилен, тем не менее, при его получении допущена ошибка: исходное положение учитывается четыре раза вместо одного. Недостающие три положения можно найти, рассмотрев три оси симметрии второго порядка, делящие угол НСН пополам.

Таблица 8.5

Группы симметрии и числа симметрии

Группа симметрии	$C_{2v}$	$C_{3v}$	$D_{2h}$	$D_{3h}$	$D_{6h}$	$T_d$	$O_h$
$\sigma$	2	3	4	6	12	12	24
Пример	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_4$	$\text{SF}_6$

Необходимо отметить, что все формулы для  $q_{\text{вр}}$  применимы в случае достаточно высоких температур, когда квантовые эффекты при вращении становятся несущественными. Критерий применимости классиче-

ских соотношений: температура системы должна существенно превышать характеристическую вращательную температуру:  $T \gg \theta_{\text{вр}}$ , где

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 40,28 / I, \text{ К} \quad (8.19)$$

для линейных молекул. Для многоатомных молекул характеристическую температуру оценивают для каждого из трех главных моментов инерции  $I_i, i = 1, 2, 3$ :

$$\theta_{i,\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i k} = 40,28 / I_i, \text{ К}, \quad (8.20)$$

где индекс « $i$ » относится к одному из трех главных моментов инерции.

При этом в случае многоатомных молекул под характеристической вращательной температурой понимают максимальное значение  $\theta_{i,\text{вр}}$ . Величина  $\theta_{i,\text{вр}}$  максимальна для ситуации с минимальным значением  $I_i$ . В (8.19) и (8.20) моменты инерции выражены в приведенных выше единицах. Величины  $\theta_{\text{вр}}$  для отдельных молекул приведены в таблице 8.6. Из нее следует, что квантовые эффекты во вращении нужно учитывать только при низких температурах и для легких молекул.

Таблица 8.6

Характеристические вращательные температуры

Молекула	$\text{H}_2$	$\text{D}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{HCl}$	$\text{HI}$	$\text{CH}_4$	$\text{CCl}_4$
$\theta_{\text{вр}}, \text{ К}$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0	7,5	0,08

Если температуры низкие, то при расчете значений  $q_{\text{вр}}$  необходимо пользоваться прямым суммированием по всем вращательным уровням энергии. Например, для жестких линейных молекул с неэквивалентными ядрами:

$$q_{\text{вр}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp[-J(J + 1)\theta_{\text{вр}} / T]. \quad (8.21)$$

Для симметричных линейных и нелинейных молекул с эквивалентными ядрами необходимо использовать более сложные подходы.

#### 8.1.4. Внутреннее вращение

Нередко в молекулах имеются химические группы, способные к вращению вокруг связи, соединяющей эту группу с остальной частью молекулы. Например, иногда можно считать, что к такому вращению способны метильные группы  $-\text{CH}_3$ . Следует отметить, что по-настоящему свободное вращение встречается нечасто. Дело в том, что потенциальная энергия молекулы, как правило, зависит от угла поворота группы относительно ее оси симметрии и, следовательно, вращение будет заторможенным. В качестве примера на рисунке 8.1 приведена зависимость потенциальной энергии молекулы этана от относительного угла поворота групп  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ . Видно, что изменение потенциальной

энергии при вращении достигает примерно 12 кДж/моль, что существенно превышает величину  $RT = 2,5$  кДж/моль при комнатной температуре. Таким образом, вращение групп  $\text{CH}_3$  в молекуле этана будет заторможенным при комнатных температурах, и его скорее следует рассматривать как крутильное колебание. Вращение растормаживается при температурах  $\sim 1000$  К и выше, когда величина  $RT$  сравнима с высотой барьера. Если внутреннее вращение в молекуле расторможено, то это приводит к потере соответствующей колебательной степени свободы.

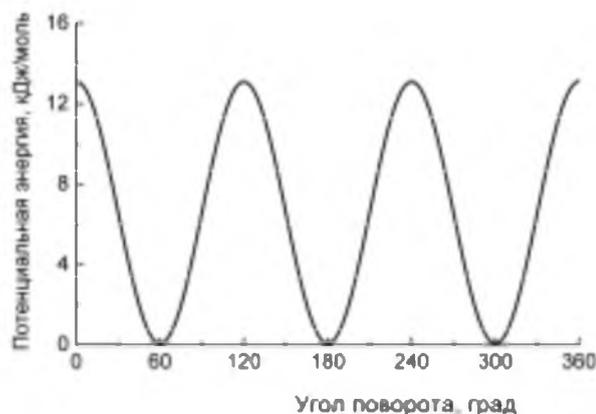


Рис. 8.1

*Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от относительного угла поворота групп  $\text{CH}_3$*

В случае свободного относительного вращения метильных групп в молекуле этана полная вращательная статсумма молекулы  $q_{\text{вр}}^*$  имеет вид:

$$q_{\text{вр}}^* = \frac{1}{\sigma^*} \frac{64\pi^5 I_{\text{гр}} I_l k^2 T^2}{h^4}, \quad (8.22)$$

где число симметрии  $\sigma^*$  равно:

$$\sigma^* = \sigma_{\text{м}} \sigma_{\text{гр}}. \quad (8.23)$$

Здесь  $\sigma_{\text{м}}$  — число симметрии молекулы как целого. Например, для этана  $\sigma_{\text{м}} = 6$ . Величина  $\sigma_{\text{гр}}$  — число симметрии вращающейся группы; для метильной группы  $\sigma_{\text{гр}} = 3$ ;  $I_{\text{гр}}$  — момент инерции группы  $\text{CH}_3$  относительно оси третьего порядка,  $I_l$  — момент инерции всей молекулы относительно оси, перпендикулярной связи С–С.

Если моменты инерции выразить в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>, то, подставляя в (8.22) численные значения, получаем:

$$q_{\text{вр}}^* = 1,9366 \cdot 10^{-3} I_{\text{гр}} I_l T^2 / \sigma^*. \quad (8.24)$$

Например, в случае этана:  $I_{\text{гр}} = 5,51$ ;  $I_l = 42,28$ . Для  $I_{\text{гр}}$  взято значение, равное  $I_{\text{с}}/2$ , где  $I_{\text{с}}$  — значение момента инерции этана относительно оси, проходящей через связь С–С, и равное 11,03.

Можно сравнить величины  $q_{\text{вр}}^*$  и  $q_{\text{вр}}$  с учетом и без учета внутреннего вращения соответственно. Например, для молекулы этана, используя выражения (8.24) и (8.17), получаем:

$$q_{\text{вр}}^* = 0,025065 \cdot T^2, q_{\text{вр}} = 0,16228 \cdot T^{3/2}.$$

Величины  $q_{\text{вр}}^*$ ,  $q_{\text{вр}}$  и их отношение приведены в таблице 8.7.

Таблица 8.7

Вращательные статсуммы этана с учетом ( $q_{\text{вр}}^*$ ) и без учета ( $q_{\text{вр}}$ ) внутреннего вращения

$T, \text{K}$	$q_{\text{вр}}^*$	$q_{\text{вр}}$	$q_{\text{вр}}^*/q_{\text{вр}}$
298	2228	835	2,67
500	6266	1814	3,45
1000	25065	5132	4,88
1500	56 396	9428	5,98
2000	100 260	14 515	5,91

Видно, что величины обеих статсумм отличаются при комнатных температурах примерно в 2–3 раза.

### 8.1.5. Колебательная статсумма

Колебательные уровни энергии молекул в хорошем приближении «гармонического осциллятора» можно представить равноотстоящими друг от друга, и выражение для  $n$ -го уровня энергии имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{кол}} = (n + 1/2)h\nu, \quad (8.25)$$

где  $n$  — колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, ...,  $\nu$  — частота колебания.

При расчете поступательной и вращательной статсумм предполагалось, что энергия отсчитывается от своего естественного нуля, когда  $\varepsilon_{\text{пост}} = 0$  и  $\varepsilon_{\text{вр}} = 0$ . В качестве нуля отсчета при вычислении колебательной статсуммы необходимо выбрать значение энергии нулевого колебательного уровня ( $n = 0$ ). Тогда выражение для колебательной статсуммы гармонического осциллятора имеет вид:

$$q_{\text{кол}} = 1/[1 - \exp(-h\nu/kT)]. \quad (8.26)$$

Величину  $h\nu/k$  называют характеристической колебательной температурой:

$$\theta_{\text{кол}} = h\nu/k. \quad (8.27)$$

Можно считать, что при температурах ниже характеристических колебания возбуждены слабо и заселен только нулевой колебательный уровень.

Обычно частоту колебаний в молекулах обозначают через  $\omega_e$  и приводят в  $\text{см}^{-1}$ . Тогда:

$$\theta_{\text{кол}} = \omega_e ch/k = 1,439\omega_e, \quad (8.28)$$

где  $c$  — скорость света, а  $\theta_{\text{кол}}$  выражено в К. С учетом (8.27)  $q_{\text{кол}}$  имеет вид:

$$q_{\text{кол}} = 1/[1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)]. \quad (8.29)$$

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм для каждого колебания:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{i,\text{кол}} \quad (8.30)$$

Если колебание  $k$ -кратно вырождено, то колебательная статсумма этого колебания рассчитывается так же, как для невырожденного, но потом возводится в  $k$ -ю степень. Поэтому общее выражение для колебательной статсуммы с учетом вырождения можно записать так:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{i,\text{кол}}^{k_i} = \prod_i \{1 / [1 - \exp(-\theta_i / T)]\}^{k_i}, \quad (8.31)$$

где  $k_i$  — число, характеризующее вырождение  $i$ -го колебания. Информация о колебательных частотах и статсуммах ряда молекул приведена в таблицах 8.8 и 8.9.

Из таблицы 8.9 видно, что величина колебательной статсуммы резко растет с ростом числа колебаний в молекулах и понижением частоты колебаний.

Таблица 8.8

**Колебательные частоты, характеристические колебательные температуры и степени вырождения колебаний для ряда молекул**

Молекула	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\theta_{\text{кол}}, \text{К}$	Степень вырождения
H <sub>2</sub>	4396,6	6235,8	1
D <sub>2</sub>	3118,5	4486,8	1
NO	1904,4	2741,8	1
N <sub>2</sub>	2358,0	3392,7	1
CH <sub>4</sub>	2916,5	4196,3	1
	3019,5	4344,5	3
	1533,6	2206,5	2
	1306,2	1879,4	3
CCl <sub>4</sub>	458	659,0	1
	775	1115,1	3
	218	313,7	2
	310	446,0	3

Таблица 8.9

**Зависимость колебательных статсумм некоторых молекул от температуры**

Молекула	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>
$T, \text{К}$	$q_{\text{кол}}$				
298,15	1,0000	1,0000	1,0000	1,007	6,1
1000	1,0020	1,0114	1,0348	2,192	$2,02 \cdot 10^3$
2000	1,0463	1,1187	1,2245	16,226	$2,71 \cdot 10^5$

### 8.1.6. Электронная статсумма

Для большинства молекул основное электронное состояние не вырождено. Энергия электронного возбуждения  $\Delta\epsilon_{эл}$ , например, в видимом участке оптического спектра поглощения с длиной волны  $\lambda = 500$  нм составляет  $\Delta\epsilon_{эл} = 1/\lambda = 20\,000$  см<sup>-1</sup>. В этом случае характеристическую электронную температуру  $\theta_{эл}$  рассчитывают по формуле, аналогичной (8.28), заменяя  $\omega_e$  на  $\Delta\epsilon_{эл}$ , выраженное в см<sup>-1</sup>. Для  $\lambda = 500$  нм величина  $\theta_{эл} \sim 28\,000$  К. Если  $\Delta\epsilon_{эл}$  задается в эВ, то, учитывая, что  $1\text{эВ} = 8065,54$  см<sup>-1</sup>, получаем:

$$\theta_{эл} = 8065,54ch\Delta\epsilon_{эл}/k = 11605,4 \cdot \Delta\epsilon_{эл}, \text{ К.} \quad (8.32)$$

Оцененные значения для  $\theta_{эл}$  очень высоки для обычных условий, и в большинстве случаев можно принять, что:

$$q_{эл} = 1. \quad (8.33)$$

Тем не менее существуют атомы и молекулы, у которых либо вырождено основное состояние, либо возбужденные состояния довольно близки к основному. Например, основное состояние молекулы кислорода, описываемое термом  $^3\Sigma_g^-$ , трехкратно вырождено по спину. Следовательно, для кислорода  $q_{эл} = 3$ . В случае NO основное состояние  $^2\Pi_{1/2}$  вырождено дважды. Следующее возбужденное состояние  $^2\Pi_{3/2}$  также вырождено дважды. Оно расположено близко к основному  $\Delta\epsilon_{эл} \approx 121$  см<sup>-1</sup> [1, с. 600], и при  $T \sim 300$  К можно считать, что основное электронное состояние NO,  $^2\Pi$ , вырождено четырехкратно. В результате для NO  $q_{эл} \approx 4$ .

В случае атома хлора основное состояние  $^2P_{3/2}$  вырождено четырехкратно. Следующее возбужденное состояние,  $^2P_{1/2}$ , лежит выше основного на величину  $\Delta\epsilon = 881$  см<sup>-1</sup>. Поскольку при этом  $\theta_{эл} = 1268$  К, то при температурах выше 1200–1500 К состояние  $^2P_{1/2}$  может вносить существенный вклад в общую электронную статсумму. Поэтому для атома хлора:

$$q_{эл} = 4 + 2\exp(-\theta_{эл}/T). \quad (8.34)$$

Электронная статсумма для атома хлора, вычисленная по (8.34), приведена в таблице 8.10. Видно, что ее величина достаточно слабо зависит от температуры.

В общем случае выражение для электронной статсуммы записывают в виде суммы по возбужденным электронным состояниям:

$$q_{эл} = g_0 + \sum_i g_i \exp[-\theta_{i,эл} / T], \quad (8.35)$$

где  $g_0$  — статвес основного состояния,  $g_i$  — статвес возбужденного электронного состояния.

### 8.1.7. Ядерная спиновая статсумма

Ядерная спиновая статсумма связана с ядерным спиновым моментом количества движения. Ее величина определяется ядерным спиновым вырождением. Для одного ядра со спином  $I$  значение  $q_{\text{яд.сп}}$  равно:

$$q_{\text{яд.сп}} = 2I + 1. \quad (8.36)$$

Если в молекуле имеется несколько ядер со спином  $I_i$ , то:

$$q_{\text{яд.сп}} = \prod_i (2I_i + 1). \quad (8.37)$$

Таблица 8.10

Зависимость электронной статсуммы атома хлора от температуры

$T, \text{K}$	$q_{\text{эл}}$
298,15	4,03
1000	4,56
2000	5,06
3000	5,31

Обычно в ходе химических реакций ядерных превращений не происходит. Поэтому в случае слабого (по сравнению с величиной  $kT$ ) взаимодействия между ядерными спинами атомов обычно  $q_{\text{яд.сп}}$  для продуктов равно  $q_{\text{яд.сп}}$  для исходных веществ. Это означает, что ядерная спиновая статсумма не оказывает влияния на константы равновесия химических реакций. Ситуация с  $q_{\text{яд.сп}}$  коренным образом отличается от  $q_{\text{эл}}$ , так как электронное спиновое состояние может меняться в ходе химических реакций. Поэтому при термодинамических расчетах обычно условно полагают  $q_{\text{яд.сп}} = 1$ .

Тем не менее, существуют процессы, в которых наблюдается изменение ядерных спиновых квантовых чисел. В качестве такого примера можно привести реакцию конверсии орто-водорода в пара-водород, в ходе которой суммарное триплетное состояние ядерных спинов ( $g_{\text{яд.сп}} = 3$ ) легкого водорода — протия с  $I = \frac{1}{2}$  меняется на суммарное синглетное состояние ( $g_{\text{яд.сп}} = 1$ ). Существенно, что расщепление соответствующих уровней достаточно велико, так как оно определяется разностью вращательных уровней энергии с  $J = 0$  и  $J = 1$ , равной 1,45 кДж/моль. При температурах водорода около 4 К оно сравнимо с теплотой испарения твердого водорода, равной 1,42 кДж/моль [2, с. 46]. Хотя конверсия орто-водорода в пара-водород при 4 К не очень быстрая и составляет около 1,9% в час [2, с. 46], выделение теплоты приводит к испарению водорода.

## 8.2. ФУНКЦИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Из всех фундаментальных функций наиболее простое выражение имеет функция Гельмгольца:

$$A = -kT \ln Q. \quad (8.38)$$

За нуль отсчета для  $A$  принимают состояние с  $Q = 1$  при абсолютном нуле.

В случае  $N$  независимых, невзаимодействующих и одинаковых частиц находим:

$$A = -kT \ln(q^N/N!), \quad (8.39)$$

где  $q$  — статсумма одной частицы. Используя формулу Стирлинга

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \cdot (N/e)^N, \quad (8.40)$$

получаем:

$$A \approx -NkT \ln(q/N) - NkT + (1/2)kT \cdot \ln(2\pi N). \quad (8.41)$$

Для систем с большим числом частиц при  $N \sim 10^{23}$  величина  $(1/2) \cdot \ln(2\pi N)$  крайне мала по сравнению с  $N$ , и выражение для функции Гельмгольца обычно используют в виде:

$$A = -NkT \ln(q/N) - NkT.$$

С учетом (8.7) выражение для  $A$  примет форму:

$$A = -NkT [\ln(q_{\text{пост}}/N) + 1 + \ln q_{\text{вр}} + \ln q_{\text{кол}} + \ln q_{\text{эл}}]. \quad (8.42)$$

Из (8.42) видно, что  $A$  можно представить в виде суммы отдельных слагаемых:

$$\begin{aligned} A_{\text{пост}} &= -NkT [\ln(q_{\text{пост}}/N) + 1], A_{\text{вр}} = -NkT \ln q_{\text{вр}}, \\ A_{\text{кол}} &= -NkT \ln q_{\text{кол}}, A_{\text{эл}} = -NkT \ln q_{\text{эл}}. \end{aligned} \quad (8.43)$$

Для одного моля молекул:

$$A_{\text{пост}} = -RT [\ln(q_{\text{пост}}/N_A) + 1]. \quad (8.44)$$

Подставляя в (8.44) выражение (8.8) для  $A_{\text{пост}}$ , находим:

$$\begin{aligned} A_{\text{пост}} &= -RT \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right) + \ln(\bar{V} / N_A) + 1 \right] =, \\ &= -RT(2,5 \ln T + 1,5 \ln M - \ln p + 7,71) \end{aligned} \quad (8.45)$$

где  $M$  — в кг/моль,  $p$  — в барах.

Рассмотрим вращение. Для одного моля молекул величина  $A_{\text{вр}}$  имеет вид:

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln q_{\text{вр}}. \quad (8.46)$$

В случае линейных молекул, используя (8.15), получаем:

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln \left( \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) = -RT [\ln(I T / \sigma) - 3,696], \quad (8.47)$$

где  $I$  выражено в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>.

В случае нелинейных молекул, используя (8.17), находим:

$$\begin{aligned} A_{\text{вр}} &= -RT \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] = \\ &= -RT [1,5 \ln T - \ln \sigma + 0,5 \ln(I_1 I_2 I_3) - 4,971]. \end{aligned} \quad (8.48)$$

Здесь  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$  также выражены в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>.

Выражения для  $A_{\text{кол}}$  и  $A_{\text{эл}}$  можно оставить в общем виде:

$$A_{\text{кол}} = -RT \ln q_{\text{кол}}, A_{\text{эл}} = -RT \ln q_{\text{эл}}. \quad (8.49)$$

В качестве примера для молекул NO и CH<sub>4</sub> в таблицах 8.11 и 8.12 приведены значения отдельных статистических вкладов в величину функции Гельмгольца, а также их сумма  $A_{ст}$ . В последнем столбце приведены результаты расчетов по стандартным термодинамическим таблицам  $A_{таб}$  [3].

Таблица 8.11

Функция Гельмгольца (кДж/моль) и ее составляющие для NO при  $p = 1$  бар

$T, K$	$A_{пост}$	$A_{вр}$	$A_{хол}$	$A_{эл}$	$A_{ст}$	$A_{ст} - A(T^0)$	$A_{таб} - A(T^0)$
298	-41,4	-11,9	-0,0	-3,4	-56,7	0	0
1000	-164,0	-50,0	-0,6	-11,5	-226,1	-169,4	-169,5
2000	-356,7	-111,5	-4,9	-23,1	-496,2	-439,5	-440,0

Таблица 8.12

Функция Гельмгольца (кДж/моль) и ее составляющие для CH<sub>4</sub> при  $p = 1$  бар

$T, K$	$A_{пост}$	$A_{вр}$	$A_{хол}$	$A_{эл}$	$A_{ст}$	$A_{ст} - A(T^0)$	$A_{таб} - A(T^0)$
298	-39,0	-8,9	-0	0	-47,9	0	0
1000	-156,1	-45,0	-6,5	0	-207,6	-159,7	-160,0
2000	-341,0	-107,4	-46,3	0	-494,7	-446,8	-447,6

Видно, что результаты расчетов статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц хорошо совпадают. Это позволяет использовать оба подхода в конкретных термодинамических расчетах.

Необходимо отметить, что не всегда оба метода расчета (теоретический и справочный) являются независимыми: в некоторых случаях табличные значения в справочниках получают с использованием статистических подходов.

### 8.3. ЭНТРОПИЯ

Зная функцию Гельмгольца, можно легко рассчитать величину энтропии:

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (8.50)$$

В случае поступательного движения, используя (8.44), для одного моля газа получаем:

$$S_{пост} = R \left[ \ln(q_{пост} / N_A) + \frac{T}{q_{пост}} \frac{\partial q_{пост}}{\partial T} + 1 \right]. \quad (8.51)$$

Из (8.8) следует, что:

$$\frac{\partial q_{пост}}{\partial T} = (3/2) q_{пост} / T. \quad (8.52)$$

Подставляя (8.52) в (8.51), находим:

$$S_{пост} = R [\ln(q_{пост} / N_A) + 5/2] \quad (8.53)$$

и, учитывая (8.8), приходим к выражению:

$$S_{\text{пост}} = R \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] + 5/2 \right\}. \quad (8.54)$$

Подставляя в (8.54) численные значения, получаем:

$$S_{\text{пост}} = R(1,5 \ln T + 1,5 \ln M + \ln \bar{V} + 18,605),$$

где  $M$  — молекулярная масса в кг/моль,  $\bar{V} = p / RT$  в м<sup>3</sup>. Отсюда:

$$S_{\text{пост}} = R(2,5 \ln T + 1,5 \ln M - \ln p + 9,21), \quad (8.55)$$

где  $p$  — в барах.

В случае вращательного движения для одного моля газа, используя (8.46) и (8.50), находим:

$$S_{\text{вр}} = R \left[ \ln q_{\text{вр}} + \frac{T}{q_{\text{вр}}} \frac{\partial q_{\text{вр}}}{\partial T} \right]. \quad (8.56)$$

Если молекула линейна, то при  $T > \theta_{\text{вр}}$

$$\frac{\partial q_{\text{вр}}}{\partial T} = q_{\text{вр}} / T \quad (8.57)$$

и

$$S_{\text{вр}} = R(\ln q_{\text{вр}} + 1) = R \ln \left[ \left( \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right]. \quad (8.58)$$

Выражая величину момента инерции в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>, для  $S_{\text{вр}}$  получаем следующее выражение:

$$S_{\text{вр}} = R[\ln(IT/\sigma) - 2,696]. \quad (8.59)$$

Для многоатомных молекул при высоких температурах для одного моля газа имеем

$$\begin{aligned} S_{\text{вр}} &= R(\ln q_{\text{вр}} + 3/2) = R \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] + 3/2 \right\} = \\ &= R[0,5 \ln(I_1 I_2 I_3) - \ln \sigma + 1,5 \ln T - 3,471], \end{aligned} \quad (8.60)$$

где  $I_1, I_2$  и  $I_3$  — в единицах  $10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>.

В случае колебательного движения для  $i$ -го колебания можно записать:

$$S_{i,\text{кол}} = R \left\{ \frac{\theta_i / T}{\exp(\theta_i / T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\theta_i / T)] \right\}, \quad (8.61)$$

где  $\theta_i$  — характеристическая колебательная температура, а энтропия рассчитывается для одного моля. С учетом всех колебаний величина энтропии равна:

$$S_{\text{кол}} = \sum_i k_i S_{i,\text{кол}}, \quad (8.62)$$

где  $k_i$  — вырождение  $i$ -го колебания.

В случае  $S_{\text{эл}}$  выражение для энтропии одного моля оставим в общем виде:

$$S_{\text{эл}} = R \left\{ \ln q_{\text{эл}} + (1 / q_{\text{эл}}) \sum_i g_i (\theta_i / T) \exp(-\theta_i / T) \right\}. \quad (8.63)$$

Если энергия возбужденных состояний велика, то

$$S_{\text{эл}} = R \cdot \ln g_0, \quad (8.64)$$

где  $g_0$  — вырождение основного электронного состояния.

Ядерные спины обычно не учитывают при расчетах абсолютных значений энтропии частиц, т. к. в последующих превращениях они изменяются крайне редко.

В таблицах 8.13 и 8.14 приведены величины различных вкладов в значение энтропии для молекул NO и метана, что позволяет получить представление об абсолютных значениях отдельных слагаемых. Также приведены значения полной энтропии, найденные как статистическим методом (ст), так и с помощью справочных термодинамических таблиц (таб).

Видно, что результаты расчетов статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц [3] хорошо совпадают.

Таблица 8.13

Энтропия, Дж/(моль·К), и ее составляющие для NO

$T, K$	пост	вр	кол	эл	ст	таб
298,15	151,3	48,2	0,0	11,5	211,0	210,6
1000	176,4	58,3	2,1	11,5	248,3	248,8
2000	190,8	64,1	6,3	11,5	272,7	273,2

Таблица 8.14

Энтропия, Дж/(моль·К), и ее составляющие для CH<sub>4</sub>

$T, K$	пост	вр	кол	эл	ст	таб
298,15	143,4	42,4	0,4	0	186,2	186,3
1000	168,6	57,5	21,5	0	247,6	248,1
2000	183,0	66,2	56,7	0	305,9	306,5

## 8.4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ, ФУНКЦИЯ ГИББСА

Зная величины  $A$  и  $S$ , легко написать статистические выражения и для остальных термодинамических функций. Действительно,

$$U = A + TS. \quad (8.65)$$

Эту формулу также можно применять к отдельным видам молекулярного движения.

Подставляя в (8.65) выражения (8.44) и (8.51) для  $A_{\text{пост}}$  и  $S_{\text{пост}}$ , получаем:

$$U_{\text{пост}} = RT^2 \frac{1}{q_{\text{пост}}} \frac{\partial q_{\text{пост}}}{\partial T}.$$

Учитывая далее (8.52), находим

$$U_{\text{пост}} = (3/2)RT. \quad (8.66)$$

Аналогичным образом для вращательного движения при  $T \gg \theta_{\text{вр}}$  получим:

$$U_{\text{вр}} = RT \quad (8.67)$$

для линейных молекул и

$$U_{\text{вр}} = (3/2)RT \quad (8.68)$$

для нелинейных.

Выражения для  $U_{\text{кол}}$  и  $U_{\text{эл}}$  оставляем в общем виде:

$$U_{\text{кол}} = R \sum_i \frac{k_i \theta_i \exp(-\theta_i / T)}{1 - \exp(-\theta_i / T)}, \quad (8.69)$$

$$U_{\text{эл}} = R \frac{1}{q_{\text{эл}}} \sum_i g_i \theta_{i,\text{эл}} \exp(-\theta_{i,\text{эл}} / T). \quad (8.70)$$

Аналогично

$$H_{\text{пост}} = U_{\text{пост}} + pV = U_{\text{пост}} + RT = (5/2)RT, \quad (8.71)$$

$$H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}}, H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}}, H_{\text{эл}} = U_{\text{эл}},$$

$$G_{\text{пост}} = A_{\text{пост}} + pV = A_{\text{пост}} + RT, \quad (8.72)$$

$$G_{\text{вр}} = A_{\text{вр}}, G_{\text{кол}} = A_{\text{кол}}, G_{\text{эл}} = A_{\text{эл}}.$$

## 8.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость  $C_v$  газовой системы рассчитывают по уравнению (1.60). Используя уравнение (8.66), находим

$$C_{\text{пост}} = (3/2)R, \quad (8.73)$$

т. е. на каждую поступательную степень свободы приходится по  $R/2$ .

Если температуры достаточно высокие, то для вращательного движения, используя выражения (8.67) и (8.68), получаем:

$$C_{\text{вр}} = R \quad (8.74)$$

в случае линейных молекул и

$$C_{\text{вр}} = (3/2)R \quad (8.75)$$

для нелинейных молекул. Таким образом, если вращательное движение полностью разморожено, на каждую вращательную степень свободы приходится по  $R/2$ .

Если температура ниже  $\theta_{\text{вр}}$ , то для расчета вращательной теплоемкости необходимо использовать точные выражения для статсумм.

В случае колебаний дело обстоит несколько сложнее, так как колебания обычно полностью не размораживаются. Для получения выражения для  $C_{\text{кол}}$  будем исходить из (8.69):

$$C_{\text{кол}} = R(\theta / T)^2 \frac{\exp(\theta / T)}{[\exp(\theta / T) - 1]^2}. \quad (8.76)$$

Из этого выражения видно, что при  $T \rightarrow \infty$   $C_{\text{кол}} = R$ . Следовательно, при расчете теплоемкости на каждую колебательную степень свободы при высоких температурах приходится величина  $R$ .

Если в молекуле имеется несколько колебательных степеней свободы, то

$$C_{\text{кол}} = R \sum_i k_i (\theta_i / T)^2 \frac{\exp(\theta_i / T)}{[\exp(\theta_i / T) - 1]^2}, \quad (8.77)$$

где  $k_i$  — степень вырождения,  $\theta_i$  — характеристическая температура  $i$ -го колебания.

Величину  $C_{\text{эл}}$  рассчитываем исходя из (8.70):

$$C_{\text{эл}} = \frac{R}{q_{\text{эл}}} \left\{ \sum_i g_i (\theta_{i,\text{эл}} / T)^2 \exp(-\theta_{i,\text{эл}} / T) - \frac{1}{q_{\text{эл}}} \left[ \sum_i g_i (\theta_{i,\text{эл}} / T) \exp(-\theta_{i,\text{эл}} / T) \right]^2 \right\}. \quad (8.78)$$

Если близлежащие возбужденные электронные состояния отсутствуют, то

$$C_{\text{эл}} = 0 \quad (8.79)$$

независимо от кратности вырождения основного электронного состояния.

Полные величины теплоемкости при постоянном объеме при отсутствии взаимодействия молекул между собой представляют собой суммы:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}. \quad (8.80)$$

Теплоемкость при постоянном объеме имеет вид:

$$C_p = C_V + R. \quad (8.81)$$

Зависимость теплоемкости от температуры при обычных и более высоких температурах обусловлена главным образом размораживанием колебательных степеней свободы. В таблице 8.15 приведены для молекул NO и CH<sub>4</sub> значения  $C_p$ , рассчитанные статистически (ст) и по термодинамическим таблицам (таб) [3]. Как видно из таблиц, согласие обоих типов данных можно считать удовлетворительным.

Таблица 8.15

Теплоемкость  $C_p$  для NO и CH<sub>4</sub> в единицах Дж/(моль·К)

Молекула	NO		CH <sub>4</sub>	
	ст	таб	ст	таб
298,15	29,2	29,86	35,6	35,71
1000	33,7	33,4	71,8	71,6
2000	36,2	37,3	94,4	93,9

Для теплоемкости  $C_p$  можно выделить три предельных значения: низкотемпературное, промежуточное и высокотемпературное. При очень низких температурах, когда  $T < \theta_{вр}$ , разморожено только поступательное движение. Вращательные и колебательные степени свободы выморожены. В этом случае для молекул в газовой фазе:

$$C_p = C_{пост} + R = (5/2)R. \quad (8.82)$$

В промежуточной области, когда  $\theta_{вр} < T < \theta_{кол}$ , вращательные степени полностью разморожены, а колебательные выморожены. В этом случае:

$$C_p = C_{пост} + C_{вр} + R. \quad (8.83)$$

Легко найти из (8.83), что для линейных молекул

$$C_p = (7/2)R \quad (8.84)$$

и для нелинейных

$$C_p = 4R. \quad (8.85)$$

Если температуры высокие и  $T > \theta_{кол}$ , то

$$C_p = C_{пост} + C_{вр} + C_{кол} + R. \quad (8.86)$$

В случае  $N$ -атомной линейной молекулы число колебательных степеней свободы равно  $3N - 5$  и, следовательно, при высоких температурах

$$C_p = (7/2)R + (3N - 5)R. \quad (8.87)$$

Для многоатомных нелинейных молекул

$$C_p = 4R + (3N - 6)R. \quad (8.88)$$

Например, для  $\text{CH}_4$  при низких температурах  $C_p = (5/2)R$ , при промежуточных —  $4R$ , а при высоких —  $13R$ .

В случае состоящих из атомов твердых тел при достаточно высоких температурах, когда колебания атомов можно считать независимыми друг от друга (выше характеристической температуры Дебая, см. раздел 8.10), теплоемкость  $C_v$  можно оценивать, используя правило Дюлонга и Пти, согласно которому одному молу атомов в твердом теле можно приписать  $C_v \approx 3R$  в соответствии с наличием трех колебательных степеней свободы у каждого атома. В случае ряда простых веществ это правило можно применять, но в общем случае им нужно пользоваться с осторожностью.

## 8.6. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Химический потенциал, отнесенный к одной молекуле, равен

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}. \quad (8.89)$$

Используя (8.41), находим:

$$\mu_i = -kT \ln \tilde{q}_i / N_i. \quad (8.90)$$

Существенно, что в (8.90) статсуммах  $\tilde{q}_i$  обозначены с дополнительным индексом «~». Это связано с тем, что в случае химической реагирующей системы при расчете статсумм отдельных молекул энергию необходимо отсчитывать от общего для всех молекул нуля (как реагентов, так и продуктов), так как состояние равновесия в существенной степени определяется величиной внутренней энергии, запасенной в химических связях. Так же, как и раньше, в качестве нуля отсчета энергии можно взять уровень энергии всех базисных простых веществ в стандартном состоянии.

В равновесии

$$\sum_i v_i \mu_i = 0. \quad (8.91)$$

Подставляя  $\mu_i$  из (8.90) в (8.91), получаем:

$$\sum_i v_i \ln(\tilde{q}_i / N_i) = 0. \quad (8.92)$$

Из последнего выражения следует:

$$\prod_i N_i^{v_i} = \prod_i \tilde{q}_i^{v_i}. \quad (8.93)$$

Отметим, что в (8.93) слева стоит выражение для константы равновесия  $K_N$ .

Использование единого для всех веществ отсчета нуля энергии далеко не всегда удобно. Поэтому обычно выбирают различные нули отсчета энергии для продуктов и реагентов. Обозначим через  $\Delta E_0$  величину:

$$\Delta E_0 = U_{\text{пр}} - U_{\text{реар}} = \sum_i v_i U_i, \quad (8.94)$$

где  $U_{\text{пр}}$  и  $U_{\text{реар}}$  — внутренние энергии продуктов и реагентов в наинизших энергетических состояниях;  $U_i$  — внутренняя энергия  $i$ -го компонента в наинизшем энергетическом состоянии. Иногда говорят, что  $\Delta E_0$  — это энергия «0 — 0» перехода. Тогда выражение для  $K_N$  запишем в виде:

$$K_N = \exp(-\Delta E_0 / RT) \prod_i q_i^{v_i}, \quad (8.95)$$

где статсуммы  $q_i$  рассчитываются по различным формулам, приведенным в этой главе.

## 8.7. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ $K_p$

Выражая  $K_p$  через  $K_N$  с помощью (4.53), получаем:

$$K_p = K_N \left( \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{\Delta v} = \exp[-\Delta E_0 / (RT)] \cdot \prod_i \left( q_i \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{v_i}, \quad (8.96)$$

где индекс « $i$ » относится к различным молекулам.

В (8.96) удобно выделить поступательную статсумму вместе со множителем  $\frac{RT}{p^\circ V N_A}$  в отдельный сомножитель:

$$\begin{aligned} \prod_i \left( q_{i,\text{пост}} \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{v_i} &= \prod_i \left[ \left( \frac{2\pi M_i k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2 v_i} V^{v_i} \left( \frac{RT}{p^\circ V N_A} \right)^{v_i} \right] = \\ &= \left[ \frac{2\pi R k}{p^\circ h^3 N_A^2} \cdot \left( \frac{2\pi k}{N_A} \right)^{1/2} \right]^{\Delta v} \cdot T^{5/2 \Delta v} \cdot M_i^{3/2 v_i} = \quad , \quad (8.97) \\ &= (820,52)^{\Delta v} \cdot T^{5/2 \Delta v} \cdot \prod_i M_i^{3/2 v_i} \end{aligned}$$

где  $M_i$  — в кг/моль.

Комбинируя (8.96) и (8.97), получаем выражение, непосредственно используемое для расчетов величин констант равновесия:

$$\begin{aligned} K_p &= (820,52)^{\Delta v} \cdot \exp[-\Delta E_0 / (RT)] \times \\ &\times T^{5/2 \Delta v} \cdot \prod_i M_i^{3/2 v_i} \cdot \prod_i (q_{i,\text{вр}} q_{i,\text{кол}} q_{i,\text{эл}})^{v_i} \end{aligned} \quad (8.98)$$

или

$$\begin{aligned} \ln K_p &= 6,71 \Delta v - \Delta E_0 / RT + 2,5 \Delta v \ln T + \\ &+ \sum_i 1,5 v_i \ln M_i + \sum_i v_i \ln (\prod_i (q_{i,\text{вр}} q_{i,\text{кол}} q_{i,\text{эл}})) \end{aligned} \quad (8.99)$$

## 8.8. ПРИМЕР СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ВЕЛИЧИНЫ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Для расчета величины  $\Delta E_0$  можно воспользоваться значениями энергии связей. Например, если рассматривается реакция



то

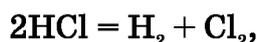
$$\Delta E_0 = D(\text{Cl}_2) = 239\,200 \text{ Дж/моль.}$$

Таблица 8.16

Константы равновесия реакции  $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

T, К	$K_p$	
	ст	таб
298,15	$3,9 \cdot 10^{-34}$	$4,1 \cdot 10^{-34}$
1000	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
2000	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$

В случае равновесия

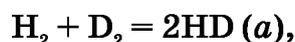


$$\Delta E_0 = 2D(\text{HCl}) - D(\text{H}_2) - D(\text{Cl}_2) = 184\,200 \text{ Дж/моль.}$$

В таблице 8.16 приведены данные расчета величин  $K_p$  для этой реакции. Видно, что результаты, полученные статистическим методом (ст) и с помощью термодинамических таблиц (таб) [3], удовлетворительно согласуются между собой.

### 8.9. СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРИБЛИЖЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ИЛИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

С помощью статистических методов можно довольно легко рассчитать приближенные значения констант равновесия реакций изотопного обмена или изомеризации, например, реакций



Следует отметить, что в этих реакциях число частиц не меняется, т. е.  $\Delta\nu = 0$ . Молекулы, отличающиеся друг от друга изотопным составом или являющиеся изомерами, будем называть молекулами-аналогами.

Наиболее простую оценку  $K_p$  легко получить, сделав следующие приближения:

- 1) массы всех молекул-аналогов равны;
- 2) моменты инерции всех молекул-аналогов равны;
- 3) частоты аналогичных колебаний у всех молекул-аналогов равны;
- 4) разность энергий продуктов и реагентов ( $\Delta E_0$ ) равна нулю.

Эти приближения означают, что молекулы-аналоги отличаются только числом симметрии  $\sigma$ . Изотопные массовые и спиновые эффекты не учитываются. Таким образом, для  $K_p$  из (8.98) получаем:

$$K_p \approx \prod_i \sigma_i^{-\nu_i}, \quad (8.100)$$

где суммирование ведется по отдельным молекулам.

Так, например, для реакции (а)  $K_p = 4$ . Отметим, что чем выше температура, тем точнее результат приближенного расчета.

Высказанные приближения для упрощенного расчета констант равновесия вызывают с первого взгляда недоверие к их применимости. Самых больших отклонений следует ожидать в реакции (а). Для оценки применимости упрощенного метода получим значения констант равновесия в реакции (а) для температур 298,15 К и 1000 К. Параметры молекул взяты из [3] и приведены в таблице 8.17. Значения  $q_{i,вр}$  рассчитаны.

Используя (8.99), получаем выражение для  $K_p$ , учитывая  $\Delta\nu = 0$ .

$$\ln K_p = -\Delta E_0 / RT + \sum_i 1,5\nu_i \ln M_i + \sum_i \nu_i \ln(\prod_i (q_{i,вр} q_{i,кол} q_{i,эл})). \quad (8.101)$$

Величину  $\Delta E_0$  рассчитываем из данных по энергиям связей, равным +0,9 кДж/моль. Электронные и колебательные статсуммы практически не отличаются от единицы.

Таблица 8.17

Молекулярные параметры для H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> и HD

Молекула	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , кг·м <sup>2</sup> ·10 <sup>-47</sup>	Энергия связи, кДж/моль	$q_{вр}$ (298 К)	$q_{вр}$ (1000 К)
H <sub>2</sub>	4396,554	0,46	432,2	1,7	5,71
D <sub>2</sub>	3118,46	0,92	439,7	4,4	11,42
HD	3817,09	0,61	435,6	4,52	15,15

Вращательные статсуммы рассчитаны в соответствии с (8.16). В результате расчета находим:

$$K_p = 2,94 \text{ (298,15 К)} \text{ и } K_p = 3,77 \text{ (1000 К)}.$$

Таким образом, упрощенная схема вполне пригодна для приближенной оценки констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.

Предложенная схема удобна только для приближенного расчета констант равновесия, но она громоздка при нахождении равновесного состава. Более простым является вероятностный подход. Рассмотрим применение этого подхода к молекулам с общей химической формулой A<sub>i</sub>V<sub>k-i</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>...C<sub>m</sub>, где атомы А и В — два различных изотопа, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, ..., C<sub>m</sub> — другие атомы. Будем считать, что молекула A<sub>k</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>...C<sub>m</sub> обладает некоторой симметрией и что все атомы А эквивалентны. Будем также полагать, что замещение атомов А на изотопы В не приводит к структурным искажениям и что при изотопном замещении не происходит изменения полной электронной энергии молекулы. С учетом сделанных предположений в качестве примера можно привести дейтерозамещенные молекулы метана: CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, CHD<sub>3</sub>, CD<sub>4</sub>.

С точки зрения вероятностного подхода, количество вещества A<sub>i</sub>V<sub>k-i</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>...C<sub>m</sub> (далее для краткости химические формулы этих соединений будем записывать в виде A<sub>i</sub>V<sub>k-i</sub>) в равновесной смеси определяется только мольной долей изотопов А и В, которые обозначим через  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Пусть в исходной неравновесной смеси вещества A<sub>k</sub>, A<sub>k-1</sub>V<sub>1</sub>, A<sub>k-2</sub>V<sub>2</sub>, ..., V<sub>k</sub> присутствуют в количествах  $n_k, n_{k-1}, \dots, n_0$  соответственно. Тогда мольные доли изотопов А и В будут определяться выражениями:

$$\alpha = [kn_k + (k-1)n_{k-1} + \dots + n_1]/(kN), \quad (8.102)$$

$$\beta = [n_{k-1} + 2n_{k-2} + \dots + kn_0]/(kN), \quad (8.103)$$

где

$$N = n_k + n_{k-1} + \dots + n_0, \quad (8.104)$$

где  $N$  — полное число молей в системе. Для реакций изотопного обмена  $N$  не зависит от глубины превращения.

Легко видеть, что

$$\alpha + \beta = 1. \quad (8.105)$$

Зная величины  $\alpha$  и  $\beta$ , можно рассчитать мольную долю любого вещества в равновесной смеси:

$$X_i = X(A_i B_{k-i}) = C_i \alpha^i \beta^{k-i}. \quad (8.106)$$

Коэффициент  $C_i$  определяет число способов, которыми можно реализовать структуру вещества  $A_i B_{k-i}$ . В некоторых случаях, например, для дейтерозамещенных изотопов метана, величина  $C_i$  представляет собой биномиальный коэффициент, но в ряде других случаев следует проявлять осторожность, так как изотопное замещение может привести, например, к возникновению цис-, трансизомеров или других изомеров, которые следует рассматривать отдельно друг от друга.

Зная равновесные количества реагентов, можно легко рассчитать константы равновесия различных линейно-независимых реакций, определяющих равновесное состояние. Например, пусть в системе протекает реакция

$$\sum_i \nu_i (A_i B_{k-i}) = 0. \quad (8.107)$$

Величину  $K_p$  этой реакции можно вычислить по уравнению

$$K_p \approx \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (8.108)$$

С учетом (8.106) получаем:

$$K_p = \prod_i C_i^{\nu_i} \cdot \alpha^{i\nu_i} \cdot \beta^{(k-i)\nu_i} = (\alpha / \beta)^{\sum_i i\nu_i} \cdot \beta^{k\Delta\nu} \prod_i C_i^{\nu_i}. \quad (8.109)$$

Так как общее количество изотопа А (или В) в ходе реакции не меняется, то

$$\sum_i i\nu_i = 0. \quad (8.110)$$

Учитывая, что  $\Delta\nu = 0$ , для  $K_p$  получаем:

$$K_p = \prod_i C_i^{\nu_i}. \quad (8.111)$$

Далее простым перебором точечных групп симметрии можно легко убедиться в том, что для любой молекулы типа  $A_i B_{k-i}$  произведение числа симметрии  $\sigma_i$  на число способов ее реализации  $C_i$  равно максимальной величине  $\sigma_k$  — числу симметрии молекулы  $A_k$ :

$$\sigma_i C_i = \sigma_k. \quad (8.112)$$

Выражая отсюда  $C_i$  и подставляя в (8.111), получаем:

$$K_p = \prod_i (\sigma_k / \sigma_i)^{\nu_i} = \sigma_k^{\Delta\nu} \prod_i \sigma_i^{-\nu_i} = \prod_i \sigma_i^{-\nu_i}. \quad (8.113)$$

Таким образом, константы равновесия в рамках обоих подходов совпадают. В силу единственности равновесного состояния в системе идеальных газов найденное распределение, описываемое выражением (8.106), также является единственным.

Вероятностный подход для расчета молярных долей отдельных веществ проще применять и тогда, когда известны нулевые энер-

гии  $\Delta E_0(A_i B_{k-i})$  различных изотопных разновидностей молекул. Следует отметить, что величины  $\Delta E_0(A_i B_{k-i})$  нельзя брать непосредственно из термодинамических таблиц, так как это приведет к ошибкам из-за использования в качестве нуля отсчета простых веществ, а не атомов простых веществ. Например, в термодинамических таблицах величины теплоты образования для  $H_2$  и  $D_2$  равны нулю, но при использовании в качестве нуля отсчета свободных атомов H и D для  $\Delta E_0(H_2)$  и  $\Delta E_0(D_2)$  получим разные величины, которые и нужно использовать в вероятностном подходе.

В рамках вероятностного подхода молярная доля  $i$ -го вещества равна:

$$X_i = X(A_i B_{k-i}) \sim \exp[-\Delta E_0(A_i B_{k-i})/RT] C_i \alpha^i \beta^{k-i}. \quad (8.114)$$

Константа равновесия реакции изотопного обмена будет иметь вид:

$$K_p = \exp[-\Delta_r E_0 / RT] \cdot \prod_i C_i^{\nu_i} = \exp(-\Delta_r E_0 / RT) \cdot \prod_i \sigma_i^{-\nu_i}. \quad (8.115)$$

Рассмотренную схему расчета равновесного состава можно без труда распространить на произвольный случай молекулы, состоящей из атомов нескольких различных элементов, каждый из которых может иметь несколько разных изотопов.

## 8.10. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМОВ И АТОМАРНЫХ ИОНОВ

Термодинамические параметры образования атомов и атомарных ионов в стандартных состояниях (идеальный газ, давление 1 бар, температура  $T^\circ = 298,15$  К [4]) удобно находить с использованием статистических методов.

### 8.10.1. Сумма энтальпий образования атомов A и B

Сначала найдем выражение для суммы энтальпий образования атомов A и B в стандартных условиях, если известна энергия связи в двухатомной молекуле AB при 0 К —  $D(0, AB)$ , потенциал ионизации атомов при 0 К —  $I$ , а также энтальпия образования молекулы AB при 298 К —  $\Delta_r H^\circ(AB)$ .

Для расчета суммы энтальпий образования атомов A и B используем следующие стадии:

1. Рассмотрим 1 моль газообразных молекул AB при стандартных условиях. Тогда:

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ(AB). \quad (8.116)$$

2. Охладим систему до 0 К. Тогда:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p(0 - T^\circ) = \Delta H_1 - 7/2RT^\circ. \quad (8.117)$$

3. Произведем диссоциацию молекул при 0 К:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + D(0, AB). \quad (8.118)$$

4. Нагреем систему, состоящую из атомов А и В, до температуры  $T^\circ$ :

$$\begin{aligned}\Delta H_4 &= \Delta_f H^\circ(\text{A}) + \Delta_f H^\circ(\text{B}) = \Delta H_3 + 5/2RT^\circ + 5/2RT^\circ = \\ &= D(0, \text{AB}) + \Delta_f H^\circ(\text{AB}) + 3/2RT^\circ.\end{aligned}\quad (8.119)$$

Это приближенное уравнение для суммы энтальпий образования атомов, т. к. оно не учитывает точных зависимостей теплоемкостей  $C_p$  от температуры.

### 8.10.2. Термодинамические параметры образования атомов

В случае молекул, состоящих из одинаковых атомов  $\text{A}_2$ , из (8.119) получаем выражение для энтальпии образования атомов А:

$$\Delta_f H^\circ(\text{A}) = 0,5 \cdot [D(0, \text{A}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{A}_2) + 3/2RT^\circ]. \quad (8.120)$$

Для расчета энтропии атома учтем поступательное движение атомов и их электронное состояние. Спиновую статсумму для ядер рассматривать не будем, т. к. в большинстве случаев в реакциях не происходит изменения ядерных спиновых состояний. Тогда с учетом выражений (8.55) и (8.64) получаем:

$$S^\circ(\text{A}) = R(2,5 \ln T^\circ + 1,5 \ln M - \ln p + 9,21) + R \cdot \ln g_0, \quad (8.121)$$

где учитывается только электронное и спиновое вырождение основного состояния атома, если возбужденные состояния расположены высоко по сравнению с  $kT$ .

Для расчета  $\Delta_f G^\circ(\text{A}, 298)$  рассмотрим реакцию



Изменение функции Гиббса в этой реакции запишем двумя способами:

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{A}) - 0,5 \cdot \Delta_f G^\circ(\text{A}_2) \quad (8.123)$$

и

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T^\circ \cdot \Delta_f S^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{A}) - 0,5 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{A}_2) - T^\circ[S^\circ(\text{A}) - 0,5S^\circ(\text{A}_2)]. \quad (8.124)$$

Приравнявая оба выражения для  $\Delta_f G^\circ$ , находим выражение для  $\Delta_f G^\circ(\text{A})$ :

$$\Delta_f G^\circ(\text{A}) = 0,5 \cdot [\Delta_f G^\circ(\text{A}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{A}_2)] + \Delta_f H^\circ(\text{A}) - T^\circ[S^\circ(\text{A}) - 0,5 \cdot S^\circ(\text{A}_2)]. \quad (8.125)$$

Применим полученные результаты к молекулам  $\text{H}_2$  с целью расчета термодинамических параметров для атомов Н. Для энергии связи в молекуле водорода использовали значение  $D(0, \text{H}_2) = 432,2$  кДж/моль [3]. Проводя соответствующие расчеты с использованием выражений (8.120), (8.121) и (8.125), получаем величины, приведенные в таблице 8.18.

### 8.10.3. Термодинамические параметры электрона

Для электрона принимаем  $\Delta_f H^\circ(e) = 0$  кДж/моль,  $\Delta_f G^\circ(e) = 0$  кДж/моль.

Для расчета энтропии электрона воспользуемся выражением (8.121). Получаем  $S^\circ(e) = 20,89$  Дж/(моль · К). Данные приведены в таблице 8.18.

### 8.10.4. Термодинамические параметры катионов

Энтальпию образования катионов рассчитаем, используя следующие стадии.

1. Рассмотрим 1 моль атомов А при 298 К. В этом случае:

$$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ(\text{A}). \quad (8.126)$$

2. Теплота образования атомов А при 0 К равна:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p(0 - T^\circ) = \Delta_f H^\circ(\text{A}) - 5/2RT^\circ. \quad (8.127)$$

3. Проводим ионизацию при 0 К:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + I, \quad (8.128)$$

где  $I$  — в кДж/моль. Нагреваем смесь катионов и электронов до 298 К:

$$\Delta H_4 = \Delta H_3 + 5/2RT^\circ + 5/2RT^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{A}) + I + 5/2RT^\circ. \quad (8.129)$$

Величина  $\Delta H_4$  представляет собой сумму энтальпий образования катионов и электронов при стандартных условиях:

$$\Delta H_4 = \Delta_f H^\circ(\text{A}^+) + \Delta_f H^\circ(e). \quad (8.130)$$

Разделяем смесь катионов и электронов. Энтальпия при разделении идеальной смеси не меняется. Стандартное состояние для катионов согласно [4] выбираем в виде идеального газа без учета электростатических взаимодействий. Стандартная энтальпия образования катионов равна  $\Delta H_4$ :

$$\Delta_f H^\circ(\text{A}^+) = \Delta_f H^\circ(\text{A}) + I - \Delta_f H^\circ(e) + 5/2RT^\circ. \quad (8.131)$$

Энтропию катионов рассчитываем по (8.121).

Для расчета величины  $\Delta_f G^\circ(\text{A}^+)$  рассмотрим реакцию:



Рассчитаем  $\Delta_f G^\circ$  двумя способами:

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{A}^+) + \Delta_f G^\circ(e) - \Delta_f G^\circ(\text{A}) \quad (8.133)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ &= \Delta_f H^\circ - T^\circ \cdot \Delta_f S^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{A}^+) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(e) - \Delta_f H^\circ(\text{A}) - T^\circ[S^\circ(\text{A}^+) + S^\circ(e) - S^\circ(\text{A})]. \end{aligned} \quad (8.134)$$

Приравнявая оба выражения для  $\Delta_f G^\circ$ , находим выражение для  $\Delta_f G^\circ(\text{A}^+)$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{A}^+) &= \Delta_f H^\circ(\text{A}^+) + \Delta_f H^\circ(e) - \Delta_f H^\circ(\text{A}) - \\ &- T^\circ[S^\circ(\text{A}^+) + S^\circ(e) - S^\circ(\text{A})] - \Delta_f G^\circ(e) + \Delta_f G^\circ(\text{A}). \end{aligned} \quad (8.135)$$

Результаты расчета для протонов, проведенного в соответствии с (8.131), (8.121) и (8.135), приведены в таблице 8.18.

Для потенциала ионизации атома водорода использовали значение  $I = 1312$  кДж/моль [3].

### 8.10.5. Термодинамические параметры анионов

Термодинамические параметры анионов можно рассчитать по аналогии с расчетом термодинамических параметров катионов.

Энтальпия образования анионов в стандартных условиях равна

$$\Delta_f H^\circ(A^-) = \Delta_f H^\circ(A) + \Delta_f H^\circ(e) + E - 5/2RT^\circ. \quad (8.136)$$

Энтропия аниона рассчитывается по (8.121). Функция Гиббса рассчитывается по (8.137):

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(A^-) = \Delta_f H^\circ(A^-) - \Delta_f H^\circ(e) - \Delta_f H^\circ(A) - T^\circ[S^\circ(A^-) - S^\circ(e) - \\ - S^\circ(A)] + \Delta_f G^\circ(e) + \Delta_f G^\circ(A). \end{aligned} \quad (8.137)$$

Рассчитанные для гидрид-иона значения по выражениям (8.136), (8.121) и (8.137) приведены в таблице 8.18. Для сродства атома водорода к электрону использовали значение  $E = -73$  кДж/моль [3].

Таблица 8.18

Стандартные значения термодинамических параметров электрона, некоторых атомов, катионов и анионов в газовой фазе при стандартных условиях

№	Частица	$\Delta_f H^\circ(298)$ кДж/моль	$S^\circ(298)$ Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ(298)$ кДж/моль
1	электрон	0	20,89	0
2	H	217,96	114,716	203,20
3	H <sup>+</sup>	1536,35	109,00	1517,08
4	H <sup>-</sup>	138,76	109,01	130,26
5	C	714,29	158,1	668,86
6	O	248,66	161,7	231,02
7	O <sup>+</sup>	1568,85	154,95	1546,99
8	O <sup>-</sup>	100,46	158,33	90,05

Аналогичным образом можно рассчитывать термодинамические параметры в газовой фазе и для других атомов и их положительных и отрицательных ионов (табл. 8.18).

Значения, приведенные в таблице 8.18, практически совпадают с величинами, приведенными в справочнике [3].

## 8.11. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

При высоких температурах теплоемкость твердого тела в соответствии с законом равного распределения теплоемкости по колебательным степеням свободы должна стремиться к величине  $3R$ , если считать на один моль атомов. Однако представление о твердом теле как о совокупности независимых осцилляторов справедливо только при высоких температурах. При низких температурах можно пользоваться теорией Дебая, в которой проводится последовательный учет коллективных колебаний атомов твердого тела. Согласно теории Дебая,

$$C_v = 3R \cdot D(\theta_D/T), \quad (8.138)$$

где  $\theta_D$  — температура Дебая,  $D(\theta_D/T)$  — функция Дебая, равная

$$D(\theta_D / T) = 3(\theta_D / T)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^4 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2} dy. \quad (8.139)$$

Значения величин  $\theta_D$  для ряда кристаллических веществ приведены в таблице 8.19. Значения функции  $D(\theta_D/T)$  приведены в справочниках.

Таблица 8.19

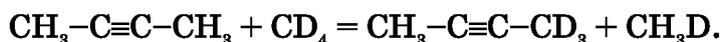
Температура Дебая для некоторых кристаллических веществ

Вещество	Ag	Au	C (алмаз)	Cu	Mg	KBr	H <sub>2</sub> O
$\theta_D$ , К	214	173	1910	313	290	177	192

Из данных таблицы видно, что температуры Дебая часто лежат вблизи комнатных температур.

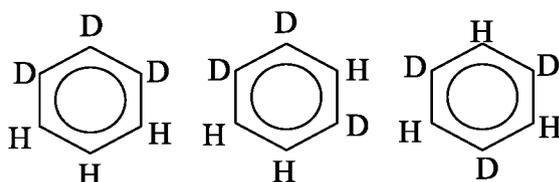
### Самостоятельные упражнения

1. Оценить приближенное значение константы равновесия реакции:



Рассчитать изменение  $\Delta_r U^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r A^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  в этой реакции при температуре 298 К.

2. Рассчитать процентный состав равновесной смеси:



3. Показать, что величина константы равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$  при  $T \rightarrow \infty$  стремится к значению, равному четырем.

4. При 298 К  $\Delta_r H^\circ$  реакции 1,3 диметилбензол = 1,4 диметилбензол равно 0,71 кДж/моль. Каково отношение равновесных количеств 1,4 диметилбензола и 1,3 диметилбензола при этой температуре?

5. На примере дейтерозамещенных молекул бензола проверить справедливость утверждения (8.111).

6. Исходная смесь содержала 20%  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 80%  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Рассчитать в рамках вероятностного подхода равновесное содержание различных дейтерозамещенных бензола. Сколько линейно-независимых химических реакций описывают химическое равновесие в системе? Найти соответствующие константы равновесия.

7. Решить предыдущую задачу, полагая, что каждая связь С–D прочнее соответствующей связи С–H на 4 кДж/моль. Температура системы равна 298 К.

8. Предсказать различие в энтропиях атома  $\text{O}_{\text{газ}}$  и иона  $\text{O}_{\text{пл}}^+$ . Температуру считать высокой.

9. Предсказать различие в энтропиях  $\text{H}_2$  и HD при 298 К.

10. Стандартное изменение теплоемкости  $\Delta C_p^\circ$  при 298 К в реакции  $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$  равно 17,04 Дж/моль/К. Чему равно стандартное изменение поступательной, вращательной и колебательной теплоемкости в этой реакции?

11. Обобщить вероятностную схему расчета равновесного состава на случай произвольной молекулы, состоящей из атомов нескольких различных элементов, каждый из которых может иметь несколько разных изотопов.

### Литература

1. *Atkins, P., de Paula, J.* Physical Chemistry, 9th ed., Oxford: Oxford University Press, 2010. P. 972.
2. *Вентура, Г., Ризегари, Л.* Искусство криогеники. Долгопрудный: Интеллект, 2011, 332 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. С. 231.
4. *Alberty, R. A.* Physical Chemistry. 7th ed. Wiley: New York, 1987.

# Часть вторая

## Термодинамика растворов и гетерогенных систем

На практике при работе с реакционноспособными химическими системами зачастую приходится иметь дело с гетерогенными системами, которые могут существовать, например, в различных агрегатных состояниях и в которых возможно перераспределение различных химических веществ между сосуществующими фазами. При изучении химических процессов в таких системах химическая термодинамика позволяет ответить на ряд важнейших вопросов, таких например, как максимально возможное количество разных фаз, способных существовать в данных условиях, соотношение количеств веществ в различных фазах после установления в системе равновесия и т. д. Данная часть учебного пособия посвящена обсуждению ряда основных вопросов, наиболее часто встречающихся на практике при рассмотрении равновесий в гетерогенных системах и многокомпонентных смесях.

### ГЛАВА 9

## ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

### 9.1. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из  $K$  веществ и  $\Phi$  фаз. Если фаза находится в равновесии, то внутри нее отсутствуют потоки теплоты и вещества. Это означает, что во всех точках фазы существуют одна и та же температура, одно и то же давление. Предполагается, что внешние поля отсутствуют, а границы раздела фаз — плоские. Таким образом, равновесная многофазная система характеризуется условиями:

$$T = \text{const}, p = \text{const}. \quad (9.1)$$

В равновесии функция Гиббса  $G$  имеет минимальное значение. В случае многофазной системы значение  $G$  складывается из величин функций Гиббса для отдельных фаз:

$$G = \sum_{j=1}^{\Phi} G_j, \quad (9.2)$$

где  $G_j$  — функция Гиббса  $j$ -й фазы ( $j = 1, 2, \dots, \Phi$ ). При записи (9.2) предполагается, что энергия поверхностей раздела фаз невелика (см. гл. 18). Величина  $G_j$  зависит от количества каждого из веществ в этой фазе:  $G_j = G_j(T, p, n_{1j}, n_{2j}, \dots, n_{Kj})$ , где  $n_{ij}$  — количество  $i$ -го вещества в  $j$ -й фазе. Поэтому, рассматривая  $G_j$  как функцию состава, для  $dG$  при постоянных значениях  $T$  и  $p$  находим:

$$dG_{T,p} = \sum_{j=1}^{\Phi} dG_j = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{\Phi} \frac{\partial G_j}{\partial n_{ij}} dn_{ij} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{\Phi} \mu_{ij} dn_{ij}, \quad (9.3)$$

где  $\mu_{ij}$  — химический потенциал  $i$ -го вещества в  $j$ -й фазе. При выводе общих условий равновесия переход  $i$ -го вещества из фазы  $l$  в фазу  $m$  можно рассматривать как химическую реакцию:

$$A_{il} = A_{im}. \quad (9.4)$$

В этом случае, предполагая количества всех остальных веществ во всех фазах постоянными, получаем:

$$dG_{T,p} = \mu_{il} dn_{il} + \mu_{im} dn_{im}. \quad (9.5)$$

Учитывая, что  $dn_{il} = -dn_{im}$ , для  $dG_{T,p}$  находим:

$$dG_{T,p} = (\mu_{il} - \mu_{im}) dn_{il}. \quad (9.6)$$

В равновесии  $dG_{T,p} = 0$ , и тогда

$$\mu_{il} = \mu_{im}. \quad (9.7)$$

Аналогичные равенства химических потенциалов справедливы и для всех остальных фаз и веществ. В итоге приходим к целому набору условий, которые должны выполняться при равновесии:

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_{12} = \dots = \mu_{1\Phi}, \\ \mu_{21} &= \mu_{22} = \dots = \mu_{2\Phi}, \\ &\dots\dots\dots, \\ \mu_{K1} &= \mu_{K2} = \dots = \mu_{K\Phi}. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Как видно из уравнений (9.8), общее число таких условий равно  $(\Phi - 1)K$ .

Условия (9.8) означают, что в равновесной системе химические потенциалы каждого из веществ во всех фазах равны между собой. Простейшим примером является жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром. Выполнение условий (9.8) в этой системе означает равенство химических потенциалов жидкости и пара.

## 9.2. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Наличие набора условий, сопровождающих установление равновесия в гетерогенной системе, позволяет решить вопрос о числе термодинамических степеней свободы, которыми обладают многофазные многокомпонентные системы. Под термодинамической степенью свободы понимают независимый термодинамический параметр равновесной систе-

мы, изменение которого в определенных пределах приводит к изменению химического потенциала одного или более веществ и не вызывает исчезновения одних и образования других фаз или веществ.

Число независимых термодинамических степеней свободы равновесной термодинамической системы называется вариантностью системы ( $N_f$ ).

Если система не обладает степенями свободы ( $N_f = 0$ ), то она называется **нонвариантной** (или **нульвариантной**).

Для вычисления вариантности системы рассмотрим сначала многофазную, многокомпонентную равновесную систему без химических реакций. Для полной характеристики этой системы необходимо указать количества всех веществ во всех фазах, что означает задание  $K\Phi$  параметров. Кроме этого, необходимо также задать значения температуры и давления (еще два параметра). Если система находится в силовом поле, например магнитном или электрическом, то необходимо добавить еще и параметры, описывающие намагниченность или поляризацию. Однако последние случаи на практике химических исследований встречаются достаточно редко. Поэтому далее будем полагать, что для описания многофазной и многокомпонентной системы необходимо задать  $K\Phi + 2$  параметра. Далеко не все эти параметры линейно независимы. Действительно, задание всех этих параметров позволяет определить, например, полное число молей вещества в каждой  $\alpha$ -й фазе:

$$n_j = \sum_i n_{ij}, j = 1, 2, \dots, \Phi, \quad (9.9)$$

так как величины  $n_{ij}$  известны. Несмотря на то, что с практической точки зрения количество той или иной фазы может быть и очень важной характеристикой системы, механическое изменение количества какой-либо фазы без изменения ее относительного состава не означает изменения независимого термодинамического параметра. Например, при этом не происходит изменения химических потенциалов отдельных веществ.

В качестве примера можно привести жидкость, находящуюся в равновесии с насыщенным паром под поршнем. Изотермическое поднятие или опускание поршня приведет лишь к изменению объемов паровой и жидкой фаз. В то же время изменение объема не сказывается на давлении в системе. Таким образом, объем в рассматриваемом случае не является термодинамической степенью свободы. Химические потенциалы вещества в обеих фазах при движении поршня не меняются.

Если увеличить объем системы настолько, что вся жидкость перейдет в паровую фазу, то дальнейшее увеличение объема сделает пары насыщенными, что приведет к изменению давления. При этом объем уже можно рассматривать в качестве термодинамической степени свободы.

Следовательно, совокупность  $\Phi$  параметров, характеризующих количество каждой фазы, нельзя считать линейно-независимой.

Итак, минимальное количество параметров, которое необходимо знать для гетерогенной системы, равно:

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

Существование термодинамического равновесия в соответствии с уравнениями (9.8) налагает  $K(\Phi - 1)$  дополнительных условий. Поэтому вариантность равновесной системы равна:

$$N_F = (K - 1)\Phi + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2. \quad (9.10)$$

Данное выражение называют **правилом фаз Гиббса**. Оно справедливо в отсутствие равновесных химических реакций в системе.

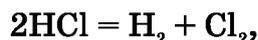
При возможности установления между компонентами в каждой фазе химического равновесия, которое описывается  $R$  независимыми реакциями, возникает еще  $R$  дополнительных условий, поскольку концентрации компонентов оказываются связанными друг с другом уравнениями химического равновесия. В этом случае вариантность системы равна:

$$N_F = K - \Phi + 2 - R. \quad (9.11)$$

Если на систему наложен ряд дополнительных условий  $q$ , то вариантность оказывается равной:

$$N_F = K - \Phi + 2 - R - q. \quad (9.12)$$

Например, если рассматривается диссоциация введенного в систему  $\text{HCl}$  на  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ :



то в силу сохранения количества химических элементов в качестве дополнительного условия можно использовать равенство концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . В общем случае концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  могут выступать в роли независимых параметров.

Рассмотрим некоторые простейшие примеры.

#### 1. Однокомпонентные системы

Для таких систем  $K = 1$ , и поэтому:

$$N_F = K - \Phi + 2 = 3 - \Phi. \quad (9.13)$$

Очевидно, что величина  $N_F$  в этом случае может принимать значения 2, 1, 0, если число фаз равно соответственно 1, 2, 3.

Если фаза единственна, то  $N_F = 2$ . Этому случаю отвечает, например, газ. Независимыми параметрами здесь можно считать пару независимых параметров, например  $T$  и  $p$ , плотность и температуру, и т. д.

Если система состоит из двух фаз, то  $N_F = 1$ . Этой ситуации отвечает, например, случай жидкости, находящейся в равновесии со своим паром. Независимым параметром может служить только один, например,  $T$  или  $p$ .

Если система состоит из трех фаз, то число термодинамических степеней свободы равно нулю. Например, это случай системы, содержащей твердую фазу, жидкость и пар одновременно (тройная точка, см. раздел 11.7). Поскольку такая система невариантна, то любое изменение температуры или давления относительно их значений в тройной

точке приводит к исчезновению одной из фаз. Типичным примером является тройная точка воды.

### 2. Двухкомпонентные системы

Для таких систем  $K = 2$ , и поэтому

$$N_f = K - \Phi + 2 = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi. \quad (9.14)$$

Число фаз в системе может быть 1, 2, 3 и 4, а вариантность системы — соответственно, 3, 2, 1, 0.

Ситуации с  $\Phi = 1$  соответствует, например, смесь двух газов. При этом независимыми параметрами могут являться, например,  $T$ ,  $p$  и мольная доля какого-либо из веществ.

Ситуации с  $\Phi = 2$  соответствует, например, смесь двух веществ в равновесии с паровой фазой. Независимые параметры:  $T$  и  $X$ ;  $T$  и  $p$  и т. д. В качестве другого типичного примера можно упомянуть насыщенный раствор твердого вещества в жидкости.

Следует отметить, что для двухкомпонентных систем можно ожидать наличия и неинвариантных «квадрупольных точек», в которых сосуществуют сразу четыре различных фазы. Свойства квадрупольных точек аналогичны свойствам тройных точек (см. раздел 11.7).

Аналогичным образом можно рассмотреть и другие ситуации.

## 9.3. ЛЕТУЧЕСТЬ И АКТИВНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

Под летучестью жидкости или твердого тела понимают летучесть их равновесных насыщенных паров. Активность конденсированного вещества определяют точно так же, как и для газов. Под активностью жидкого или твердого вещества понимают отношение летучести в данном состоянии к летучести вещества в стандартном состоянии:

$$a = f/f^\circ. \quad (9.15)$$

В отличие от газа, значение летучести  $f^\circ$  для стандартного состояния жидкого или твердого вещества в большинстве ситуаций не равно единице. Поэтому в общем случае  $a \neq f$ .

Существуют два подхода к описанию активности вещества в конденсированном состоянии.

В первом подходе, применяемом обычно к чистым веществам, стандартное состояние выбирается при температуре  $T$  и стандартном давлении  $p^\circ$ . Химический потенциал вещества конденсированного тела запишем так:

$$\mu = \mu^\circ(T, p^\circ) + RT \ln a. \quad (9.16)$$

Величина активности при любых температурах, но при  $p^\circ = 1$  бар, всегда равна единице. Все изменения химического потенциала, связанные с изменением давления над конденсированным телом, заключены во втором слагаемом, определяющем активность. Однако величина активности не является функцией только давления или концентрации. На са-

мом деле активность зависит и от температуры, так как при одном и том же давлении, не равном  $p^\circ$ , но при разных температурах величины активности будут различными. В этом легко убедиться.

Действительно, при давлениях, отличных от  $p^\circ$ , величина активности легко определяется из уравнения, описывающего зависимость химического потенциала от давления:

$$\mu = \mu^\circ(T) + \int_{p^\circ}^p \bar{V} dp, \quad (9.17)$$

где  $\bar{V}$  — объем одного моля конденсированного вещества. Сравнивая (9.16) и (9.17), получаем:

$$\ln a = 1 / (RT) \int_{p^\circ}^p \bar{V} dp. \quad (9.18)$$

Из (9.18) видно, что активность является функцией и давления, и температуры. Если сжимаемостью конденсированного вещества пренебречь, то

$$\ln a = \bar{V}(p - p^\circ) / RT. \quad (9.19)$$

В этом приближении химический потенциал конденсированного вещества зависит от давления линейно:

$$\mu = \mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + \bar{V}(p - p^\circ). \quad (9.20)$$

Величина  $a$  при не очень высоких давлениях мало отличается от единицы. Например, для воды при  $p = 100$  бар и  $T = 298$  К величина  $a = 1,076$ . Это также означает, что парциальное давление насыщенных паров жидкой воды при общем давлении 100 бар в 1,076 раза больше нормального давления паров воды при общем давлении 1 бар. Поэтому влиянием давления на величину активности зачастую пренебрегают, хотя это возможно далеко не во всех случаях, особенно когда система находится под высоким давлением.

Выражение (9.16) в принципе применимо не только к чистым соединениям, но и к веществам, находящимся в смесях. В этом случае величина активности компонента зависит не только от давления, но и от состава смеси. Однако при изучении смесей часто используют второй подход к описанию активности.

Во втором подходе за стандартное состояние выбирают состояние индивидуального конденсированного вещества при любых давлениях или температурах. Это означает, что теперь величина активности чистого вещества всегда равна единице:

$$a = 1. \quad (9.21)$$

При этом химический потенциал запишем в виде:

$$\mu = \mu^*(T, p) + RT \ln a, \quad (9.22)$$

где для обозначения стандартного значения химического потенциала использована величина с верхним индексом «\*», чтобы подчеркнуть разницу с обычным подходом, в котором давление фиксировано. Значения стандартных химических потенциалов в обоих подходах связаны друг с другом соотношением:

$$\mu^*(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p \bar{V} dp. \quad (9.23)$$

Второй подход удобен при рассмотрении смесей и растворов, в которых величина активности зависит от состава. Необходимо отметить, что в смесях активность составляющих компонентов является функцией не только состава, но и температуры и давления.

В рамках первого подхода из (9.16) в соответствии с соотношением Гиббса — Гельмгольца следуют дифференциальные уравнения для активности:

$$\left( \frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial [(\mu - \mu^\circ) / RT]}{\partial T} = -\frac{\bar{H} - \bar{H}^\circ}{RT^2}, \quad (9.24)$$

$$\left( \frac{\partial \ln a}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial [(\mu - \mu^\circ) / RT]}{\partial p} = \frac{\bar{V}}{RT}, \quad (9.25)$$

где  $\bar{H}^\circ$  — молярная энтальпия в стандартном состоянии при температуре  $T$ . Уравнение (9.25) не содержит молярного объема  $\bar{V}^\circ$ , в отличие от предыдущего уравнения, где имеется  $\bar{H}^\circ$ . Это связано с тем, что величина  $\mu^\circ$  характеризует систему при фиксированном давлении, равном  $p^\circ$ ; и поэтому:

$$\bar{V}^\circ = \left( \frac{\partial \mu^\circ}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (9.26)$$

В рамках второго подхода в ситуации с чистыми веществами производные от  $\ln a$  по  $T$  и  $p$  обращаются в нуль, а в случае смесей формулы для  $\left( \frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_p$  и  $\left( \frac{\partial \ln a}{\partial p} \right)_T$  аналогичны соотношениям (9.24) и (9.25).

По аналогии с коэффициентом летучести  $\gamma$  вводят коэффициент активности, который связывает активность и мольную долю или активность и концентрацию:

$$a = \gamma_x X, \quad (9.27)$$

$$a = \gamma_c C. \quad (9.28)$$

Для газов коэффициент активности совпадает с коэффициентом летучести.

Вообще говоря, запись химического потенциала вещества с помощью активностей и выражения (9.16) является наиболее общей формой опи-

сания величины химического потенциала. Поэтому в наиболее общем случае константа равновесия химической реакции приобретает форму:

$$K_a = \prod_i a^{v_i} = \exp[-\Delta_r G^\circ(T) / RT], \quad (9.29)$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i v_i \mu_i^\circ(T) + \sum_j v_j \mu_j^*(T) \quad (9.30)$$

и суммирование по « $i$ » происходит по веществам, стандартное состояние которых выбирается при  $p^\circ = 1$  бар, а суммирование по « $j$ » происходит для остальных веществ, для которых давление в стандартном состоянии не фиксировано.

#### 9.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Химическое равновесие с участием конденсированных веществ определяется общим уравнением (3.24). Тем не менее, представляет интерес проанализировать некоторые частные случаи равновесия с участием конденсированных веществ, когда конденсированные вещества не склонны образовывать твердые растворы.

Рассмотрим реакцию превращения одного твердого вещества в другое:



Типичным примером такой реакции являются полиморфные превращения вещества при возможности его существования в различных кристаллических состояниях.

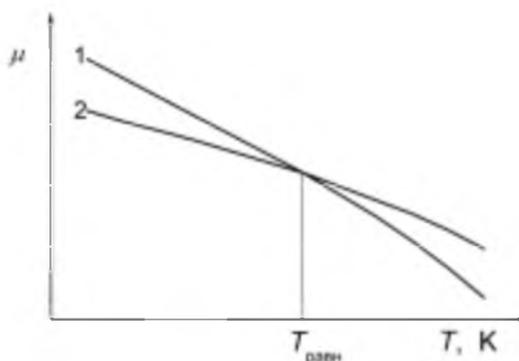


Рис. 9.1

Изменение химических потенциалов в реакции  $A(\text{тв}) = B(\text{тв})$  в зависимости от температуры:

кривая 1 —  $\mu_A$ ; кривая 2 —  $\mu_B$ .

Для осуществления реакции обычно меняют температуру системы при постоянном давлении. Качественные зависимости химических потенциалов от температуры для обоих веществ представлены на рисунке 9.1. Видно, что обе кривые могут пересечься только в одной точке.

Ниже точки пересечения в системе присутствует вещество только в одной химической форме, а выше — в другой. Например, в соответствии с рисунком 9.1 при температуре ниже точки пересечения в системе присутствует вещество только в форме В ( $\mu_B < \mu_A$ ), а выше — только в форме А ( $\mu_A < \mu_B$ ). Следовательно, вводить константу равновесия для рассмотренной ситуации не имеет смысла.

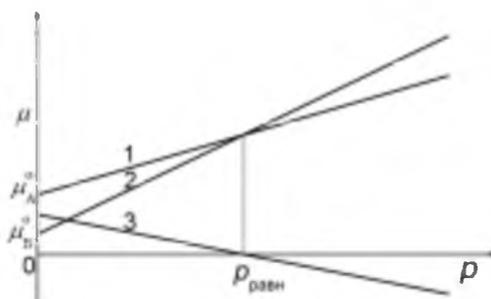
В некоторых случаях для достижения условия превращения одного вещества в другое наряду с изменением температуры используют и давление. Зависимость химического потенциала от давления для конденсированных тел имеет иной характер, чем для газов: значительные изменения  $\mu$  наблюдаются только при очень высоких давлениях. С учетом зависимости от давления химические потенциалы веществ А и В равны:

$$\mu(A, p) = \mu^\circ(A, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p \bar{V}_A dp \quad \mu(B, p) = \mu^\circ(B, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p \bar{V}_B dp. \quad (9.32)$$

Обычно величины  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  несколько уменьшаются с ростом давления, но для качественного анализа можно предположить, что они не зависят от давления. Тогда:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \bar{V}_A (p - p^\circ), \quad \mu_B = \mu_B^\circ + \bar{V}_B (p - p^\circ). \quad (9.33)$$

В точных расчетах необходимо, конечно, использовать точные уравнения (9.32). Равенство химических потенциалов ( $\mu_A = \mu_B$ ) и сосуществование обоих веществ при фиксированной температуре при изменении давления может достигаться только в одной точке. Эта ситуация проиллюстрирована на рисунке 9.2. Следует отметить, что зависимости  $\mu_A$  и  $\mu_B$



от давления могут пересечься, если  $\bar{V}_A < \bar{V}_B$ .

Рис. 9.2.

Изменение химических потенциалов в реакции  $A(тв) = B(тв)$  в зависимости от давления:

кривая 1 —  $\mu_A$ ; кривая 2 —  $\mu_B$ ; кривая 3 —  $(\mu_A - \mu_B)$ .

Из рисунка 9.2 видно, что если давление в системе ниже  $p_{\text{равн}}$ , то в системе присутствует вещество только в форме В ( $\mu_B < \mu_A$ ), а если давление выше  $p_{\text{равн}}$ , то в системе имеется только вещество А ( $\mu_A < \mu_B$ ). В качестве примера такой твердофазной реакции рассмотрим переход графит — алмаз:

$$C(\text{графит}) = C(\text{алмаз}).$$

При сосуществовании двух твердых фаз:

$$\Delta_r \bar{G} = \Delta_r \bar{G}^\circ + \Delta_r \bar{V}^\circ (p - 1) = \Delta_r \bar{H}^\circ - T \Delta_r \bar{S}^\circ + \Delta_r \bar{V}^\circ (p - 1) = 0.$$

Делая достаточно корректную замену  $\Delta_r \bar{H}^\circ$ ,  $\Delta_r \bar{S}^\circ$  и  $\Delta_r \bar{V}^\circ$  на легко находимые по справочным данным  $\Delta_r \bar{H}^\circ(298) = 1,828$  кДж/моль,  $\Delta_r \bar{S}^\circ(298) = -3,372$  Дж/(моль·К),  $\Delta_r \bar{V}^\circ(298) = -1,884 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль, получаем взаимосвязь между  $p$  (в барах) и  $T$  (в К):

$$1000 + 1,84T - 0,103p = 0.$$

Таким образом, при 0 К давление сосуществования фаз графит — алмаз равно 9708 бар, при 298 К — 15 500 бар, а при 1000 К — уже 27 600 бар. Отметим, что этот расчет носит очень приближенный характер.

Представляет интерес случай, когда в реакции наряду с конденсированными веществами принимают участие и газообразные вещества. Например:

$$A(\text{тв}) = B(\text{тв}) + C(\text{газ}).$$

Этой ситуации отвечает, например, реакция разложения известняка:



В равновесии:

$$\mu_A = \mu_B + \mu_C. \quad (9.34)$$

При давлениях меньше  $10^3$  бар влияние давления на величину химического потенциала твердого тела в большинстве случаев невелико, и им зачастую пренебрегают, особенно когда в реакции участвуют газообразные вещества. Поэтому, полагая при фиксированной температуре  $a_A = a_B = 1$ , можно написать:

$$\mu_A - \mu_B \approx \mu_A^\circ - \mu_B^\circ. \quad (9.35)$$

Константа равновесия будет иметь вид:

$$K_a = a_B a_C / a_A \approx a_C \approx p_C. \quad (9.36)$$

Видно, что значение константы равновесия равно давлению газового компонента  $C$ , но это отнюдь не означает, что константа равновесия не зависит от термодинамических параметров веществ  $A$  и  $B$ . Действительно,

$$K_a = \exp[-\Delta_r G^\circ(T)/RT],$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T) = \mu_B^\circ + \mu_C^\circ - \mu_A^\circ.$$

Зависимости химических потенциалов от давления газообразного компонента приведены на рисунке 9.3. Видно, что при фиксированной

температуре равновесие достигается только при одном определенном давлении.

Для процессов разложения твердых веществ с образованием газообразных компонентов вводят понятие температуры разложения. Под температурой разложения понимают такое значение температуры, при которой давление равновесных газовых компонент в сумме равно внешнему давлению, под которым, если это дополнительно не оговорено, понимают атмосферное, равное  $p^\circ$ . В качестве примера рассмотрим более детально процесс разложения известняка. Рассчитаем температуру его разложения при атмосферном давлении. В этом случае величины  $K_p = 1$  и  $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ . Из последнего уравнения, подставляя зависимости от температуры для изменения энтальпии и энтропии, находим, что температура разложения известняка — около 1162 К.

В общем случае многокомпонентной системы, в которой протекает несколько линейно-независимых реакций с участием как конденсированных, так и газообразных веществ, химическое равновесие можно опи-

сать с помощью уравнений, аналогичных уравнениям (5.13) или (5.16). Если реакция протекает при постоянном объеме системы  $V$ , то:

$$K_{pj} = \prod_i p_i^{v_{ij}} = (RT/V)^{\Delta v_j} \prod_i (n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j)^{v_{ij}} \prod_k a_k^{v_{kj}}, \quad (9.37)$$

а в случае реакции, протекающей при постоянном давлении,

$$K_{pj} = \prod_i p_i^{v_{ij}} = \frac{p^{\Delta v_j}}{(N_0 + \sum_j \Delta v_j \xi_j)^{\Delta v_j}} \prod_i \left( n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j \right)^{v_{ij}} \prod_k a_k^{v_{kj}}. \quad (9.38)$$

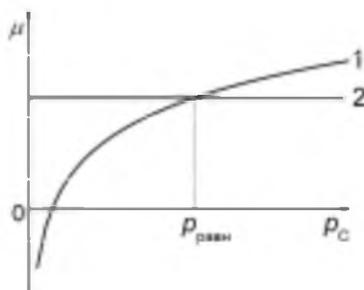


Рис. 9.3.

*Изменение химических потенциалов в реакции  $A(тв) = B(тв) + C(газ)$  в зависимости от давления в условиях, когда химический потенциал твердых тел от давления не зависит:*

кривая 1 —  $\mu_c$ , кривая 2 —  $(\mu_a - \mu_b)$

В этих уравнениях величины  $v_{ij}$ ,  $\Delta v_j$ ,  $n_{i0}$  и  $N_0$  относятся только к газофазным веществам; величины  $a_k$  определяют активности только конденсированных веществ. В случае необходимости можно внести в уравнения (9.37) и (9.38) поправки, связанные с отклонениями от идеальности для газофазных соединений.

### Самостоятельные упражнения

1. Влияют ли вещества, не участвующие в реакции, на вариантность системы? Рассмотреть случай равновесного проведения реакции  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ :

- а) в вакууме;
- б) в атмосфере азота;
- в) в воздушной среде.

Считать, что воздух представляет собой многокомпонентную смесь.

2. Сколько термодинамических степеней свободы имеет гомогенная смесь двух жидкостей А + В, сообщающаяся через различные полупроницаемые перегородки с чистыми жидкостями? Обе жидкости нелетучи.

3. В эксикатор помещены три открытых сосуда. В каждом сосуде находится водный раствор одного из трех нелетучих веществ. Сколько степеней свободы имеет эта система?

4. Сколько термодинамических степеней свободы имеет вещество в критической точке?

5. Влияет ли на вариантность системы отсутствие какого-либо из веществ в некоторых фазах?

6. Сколько независимых компонентов и термодинамических степеней свободы имеют системы, содержащие:

- а)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ;
- б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  при 300 К;
- в)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  в условиях химического равновесия;
- г)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  в условиях химического равновесия, но в ситуации, когда в сосуд первоначально вводится только  $\text{CO}_2$ ?

7. Сколько термодинамических степеней свободы имеет система, содержащая:  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  в условиях:

- а) отсутствия химических реакций;
- б) наличия химического равновесия?

Привести примеры независимых параметров системы.

8. В откачанном эксикаторе в отдельных открытых стаканах находятся вещества  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Температура системы меняется в таких пределах, что каждое вещество может разлагаться. Сколько термодинамических степеней свободы имеет данная система? Что представляет собой равновесная система?

9. Чему равна полезная работа обратимого процесса в системе, в которой протекает химическая реакция с участием конденсированных веществ?

10. Изменить уравнение (9.22) таким образом, чтобы учесть неидеальность газообразных компонентов.

# ГЛАВА 10

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ

Под гомогенной смесью или раствором понимают однородную, однофазную, многокомпонентную систему. Примерами гомогенных смесей могут служить смесь газов, жидкий или твердый раствор и т. д. Смесь может быть и гетерогенной. В этом случае она состоит из нескольких гомогенных смесей или фаз, имеющих поверхность раздела.

В данном разделе рассмотрены общие вопросы термодинамики смесей и получены основные соотношения между термодинамическими величинами, характеризующими смесь.

### 10.1. ОДНОРОДНЫЕ ФУНКЦИИ

Для рассмотрения гомогенных смесей важно математическое понятие *однородной функции*.

Рассмотрим гомогенную смесь, содержащую  $K$  различных веществ в количествах  $n_1, n_2, \dots, n_K$  молей соответственно. Существенно, что некоторые из термодинамических функций, описывающих такие системы, являются однородными функциями состава.

**Функцию называют однородной порядка  $m$  относительно переменных  $n_i$ , если выполняется соотношение:**

$$f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K) = \alpha^m f(n_1, n_2, \dots, n_K). \quad (10.1)$$

Очевидно, что для  $\frac{\partial f}{\partial \alpha}$  справедливо

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \alpha} &= \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \\ &\dots + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_K)} n_K = m \alpha^{m-1} f(n_1, n_2, \dots, n_K). \end{aligned} \quad (10.2)$$

В термодинамике обычно встречаются функции первого и нулевого порядков (экстенсивные и интенсивные величины, соответственно). Для термодинамики смесей особый интерес представляют однородные функции первого порядка, к которым относятся, например,  $G, V$ . Проанализируем свойства этих функций.

При  $m = 1$  получаем:

$$f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K) = \alpha f(n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (10.3)$$

и

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \\ & \dots + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_K)} n_K = f(n_1, n_2, \dots, n_K). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Из последнего уравнения следует, что для однородных функций первого порядка можно написать, полагая  $\alpha = 1$ :

$$f(n_1, n_2, \dots, n_K) = \frac{\partial f}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial f}{\partial n_2} n_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial n_K} n_K. \quad (10.5)$$

Наряду с экстенсивными переменными  $n_i$  в термодинамических функциях присутствуют также интенсивные переменные — температура и давление. Например, величина объема системы при постоянных температуре и давлении является однородной функцией первого порядка относительно количества отдельных компонентов. Следовательно,

$$V(T, p, \alpha n_i) = \alpha V(T, p, n_i) \quad (10.6)$$

и

$$V(T, p, n_j) = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial V(T, p, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} n_i. \quad (10.7)$$

Для любой термодинамической величины  $\Phi(T, p, n_i)$ , являющейся однородной функцией первого порядка по отношению к переменным  $n_j$ , можно написать уравнения, аналогичные уравнениям (10.3) и (10.4):

$$\Phi(T, p, \alpha n_j) = \alpha \Phi(T, p, n_j) \quad (10.8)$$

и

$$\Phi(T, p, n_j) = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial \Phi(T, p, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} n_i. \quad (10.9)$$

Рассмотрим ситуацию с фундаментальными термодинамическими функциями.

Очевидно, что однородной функцией первого порядка относительно  $n_j$  является функция Гиббса  $G(T, p, n_j)$ .

$$G(T, p, \alpha n_j) = \alpha G(T, p, n_j). \quad (10.10)$$

В то же время функция Гельмгольца  $A(T, V, n_j)$ , требующая постоянства объема, не является однородной функцией относительно  $n_j$ . Действительно, если изменить все величины  $n_j$  в одинаковое число раз путем механического изменения размера системы, то объем системы также изменится в то же число раз. Следовательно, функция Гельмгольца не будет однородной функцией только переменных  $n_j$ . Если же объем при изменении величин  $n_j$  поддерживать постоянным, то будут меняться концентрации компонентов в системе и, следовательно, взаимодействия

между ее частями. Это приведет к нелинейному изменению величины  $A$  с изменением величин  $n_j$ . Таким образом, функция Гельмгольца не является однородной функцией переменных  $n_j$ .

Аналогичным путем можно показать, что внутренняя энергия и энтальпия также не являются однородными функциями величин  $n_j$ . Следовательно, из всех четырех фундаментальных функций только функция Гиббса является однородной функцией относительно переменных  $n_j$ , и именно ее чаще всего используют при термодинамическом описании смесей.

## 10.2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Существенную роль в теории равновесных гетерогенных систем играют парциальные мольные величины.

Парциальной мольной величиной ( $\bar{\Phi}_i$ ) называется частная производная от любой экстенсивной (аддитивной) функции  $\Phi$  по количеству  $i$ -го компонента:

$$\bar{\Phi}_i = \left( \frac{\partial \Phi(T, p, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} . \quad (10.11)$$

Необходимо отметить, что парциальная мольная величина вычисляется при постоянных значениях интенсивных переменных  $T$  и  $p$ . В дальнейшем в целях упрощения записи при обращении к парциальным мольным величинам мы обычно не будем дополнительно указывать на постоянство температуры и давления.

Величины  $\bar{\Phi}_i$  обычно не вводят для многофазной системы в целом. Парциальные мольные величины вычисляют только для отдельных фаз.

В случае однородных термодинамических функций первого порядка величина  $\Phi$ , характеризующая отдельную фазу, связана с парциальными мольными величинами в соответствии с уравнением (10.9) соотношением:

$$\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i . \quad (10.12)$$

Например,

$$G = \sum_i \bar{G}_i n_i , V = \sum_i \bar{V}_i n_i . \quad (10.13)$$

Исходя из (10.9) и (10.12), можно получить ряд полезных соотношений для парциальных мольных величин. С этой целью продифференцируем (10.12) по  $n_j$ . Получаем:

$$\bar{\Phi}_j = \sum_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} n_i + \bar{\Phi}_j . \quad (10.14)$$

Производная  $\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j}$  берется при постоянных значениях  $T$ ,  $p$  и  $n_i \neq n_j$ .

Из соотношения (10.14) следует, что

$$\sum_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} n_i = 0. \quad (10.15)$$

Уравнение (10.15) можно представить и в несколько ином виде. Действительно, учитывая (10.11), можно записать:

$$\sum_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial n_j} n_i = 0. \quad (10.16)$$

Меняя порядок дифференцирования, из (10.16) получаем:

$$\sum_i \frac{\partial \bar{\Phi}_j}{\partial n_i} n_i = 0. \quad (10.17)$$

Следует отметить, что

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \bar{\Phi}_j}{\partial n_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial n_j}, \quad (10.18)$$

так как величина второй смешанной частной производной не зависит от порядка дифференцирования.

На практике большое значение имеют двухкомпонентные системы. Для них из (10.15) и (10.17) находим:

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} n_2 = 0, \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} n_2 = 0, \quad (10.18)$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} n_2 = 0, \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} n_2 = 0.$$

Из уравнений (10.18) получаем важные соотношения:

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} \Big/ \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} = -n_2 / n_1, \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} \Big/ \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} = -n_2 / n_1, \quad (10.19)$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} \Big/ \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} = -n_2 / n_1, \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} \Big/ \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} = -n_2 / n_1.$$

При изучении смесей обычно используют экстенсивные функции, относящиеся к одному молю смеси. Величину, характеризующую один моль смеси, также как и парциальную мольную величину (10.11), будем обозначать через  $\bar{\Phi}$ . Тогда можно записать:

$$\Phi = \bar{\Phi} N, \quad (10.20)$$

где  $N$  — полное число молей смеси.

Мольная величина  $\bar{\Phi}$  не зависит от  $N$ . Это легко следует из уравнения (10.20). Действительно, при увеличении содержания в системе каждого компонента в  $\alpha$  раз, в  $\alpha$  раз увеличивается не только величина  $\Phi$ , но и величина  $N$ . Следовательно, величина  $\bar{\Phi}$  от  $N$  не зависит.

Мольная величина  $\bar{\Phi}$  зависит от мольных долей компонентов, которые определяют обычным образом:

$$X_i = n_i/N. \quad (10.21)$$

Величина  $\bar{\Phi}$  связана с парциальными мольными величинами соотношением:

$$\bar{\Phi} = \sum_i \bar{\Phi}_i X_i, \quad (10.22)$$

которое легко следует из равенств:

$$\Phi = N\bar{\Phi} = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i = N \sum_i \bar{\Phi}_i X_i. \quad (10.23)$$

Из уравнения (10.23) следует, что если  $\bar{\Phi}$  не зависит от  $N$ , то при постоянном относительном составе и значение величины  $\bar{\Phi}_i$  также не зависит от  $N$ . Существенно, что если  $\Phi$  — однородная функция переменных  $n_i$ , то  $\bar{\Phi}$  не является однородной функцией переменных  $X_i$ . Тем не менее, удобнее иметь дело не с полным числом молей  $n_i$  различных веществ, а с мольной долей  $i$ -го компонента. Существенно важное отличие набора переменных  $n_i$  от набора переменных  $X_i$ : набор переменных  $n_i$  является линейно-независимым, в то время как набор переменных  $X_i$  линейно зависим в силу соотношения баланса

$$\sum_i X_i = 1, \quad (10.24)$$

в результате чего число независимых переменных  $X_i$  на единицу меньше числа переменных  $n_i$ .

Тем не менее, несмотря на существование соотношения (10.24), мольную величину  $\bar{\Phi}$  зачастую записывают в виде функции от полного набора переменных  $X_i$ , что бывает удобно по соображениям симметрии записи величины  $\bar{\Phi}$ .

При переходе от переменных  $n_i$  к переменным  $X_i$  необходимо снова получить выражения для парциальных молярных величин и найти соотношения между ними.

Выразим величины  $\bar{\Phi}_i$  через  $\bar{\Phi}(X_i)$ . Для дальнейшего изложения важно, как записано выражение для  $\bar{\Phi}(X_i)$ : оно может включать как все переменные  $X_i$ , так и только линейно-независимый набор, в котором число переменных на единицу меньше. Независимо от варианта записи величины  $\bar{\Phi}(X_i)$  все переменные, входящие в выражение для  $\bar{\Phi}(X_i)$ , будем считать линейно-независимыми. Согласно определению парциальной мольной величины,

$$\bar{\Phi}_i = \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n_i} = \frac{\partial(\bar{\Phi}N)}{\partial n_i} = N \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n_i} + \bar{\Phi} \frac{\partial N}{\partial n_i}. \quad (10.25)$$

Величина  $\frac{\partial N}{\partial n_i}$  равна единице. Далее:

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n_i} = \sum_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j} \frac{\partial X_j}{\partial n_i} = -\sum_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j} \frac{n_j}{N^2} + \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i} \frac{1}{N} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i} - \sum_j X_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j} \right). \quad (10.26)$$

В (10.26) и аналогичных выражениях далее будут использованы производные типа  $\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i}$ . Эти частные производные вычисляются в формальном предположении независимости всех переменных  $X_i$ . Конечные выражения могут быть преобразованы с помощью соотношения (10.24). Подставляя (10.26) в (10.25), получаем:

$$\bar{\Phi}_i = \bar{\Phi} + \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i} - \sum_j X_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j}. \quad (10.27)$$

Обратим внимание на то, что

$$\bar{\Phi}_i \neq \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i}. \quad (10.28)$$

В случае двухкомпонентной системы для  $\bar{\Phi}_i$  находим:

$$\bar{\Phi}_1 = \bar{\Phi} + (1 - X_1) \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_1} - X_2 \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}, \quad (10.29)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \bar{\Phi} - X_1 \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_1} + (1 - X_2) \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}.$$

Так как в случае двухкомпонентной системы величину  $\bar{\Phi}(X_1, X_2)$  можно всегда записать в виде функции только одной переменной, например  $X_2$ :  $\bar{\Phi}(X_2)$ , то выражения (10.29) будут иметь вид:

$$\bar{\Phi}_1(X_2) = \bar{\Phi}(X_2) - X_2 \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}, \quad (10.30)$$

$$\bar{\Phi}_2(X_2) = \bar{\Phi}(X_2) + (1 - X_2) \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}.$$

Получим теперь соотношения типа (10.15), заменив  $n_i$  на  $X_i$ . Переходя к переменным  $X_i$  и  $N$ , для производной  $\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j}$  по аналогии с (10.25) получаем

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} = \sum_k \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_k} \frac{\partial X_k}{\partial n_j} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_j} - \sum_k X_k \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_k} \right). \quad (10.31)$$

Подставляя (10.31) в (10.15), находим:

$$\sum_i X_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_j} - \sum_i \sum_k X_i X_k \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_k} = 0, \quad (10.32)$$

что и является формальным аналогом (10.15). Если рассмотреть, например, первое слагаемое в (10.32), подставив в него выражение для  $\bar{\Phi}_i$  из (10.27), то получим:

$$\sum_i X_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_j} = 0, \quad (10.33)$$

аналогичное (10.15).

В случае двухкомпонентной системы, считая, что  $\bar{\Phi}_1$  и  $\bar{\Phi}_2$  зависят только от переменной  $X_2$ , из (10.33) получаем:

$$X_1 \frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} + X_2 \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} = 0 \quad (10.34)$$

или

$$\frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} / \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} = -X_2 / X_1. \quad (10.35)$$

Последнее уравнение аналогично выражению (10.19).

Для двухкомпонентных систем рассмотрим процедуру вычисления  $\bar{\Phi}_1$  и  $\bar{\Phi}_2$  из данных по зависимости  $\bar{\Phi}$  от  $X_i$ , так как в экспериментах довольно часто измеряют именно мольную величину  $\bar{\Phi}$ .

Пусть известна зависимость  $\bar{\Phi}(X_2)$ . Найдем в некоторой выбранной точке  $\tilde{X}_2$  величины  $\bar{\Phi}_1$  и  $\bar{\Phi}_2$ . Для этого рассмотрим сначала производную от  $\bar{\Phi}(X_2)$  по  $X_2$ :

$$\frac{d\bar{\Phi}}{dX_2} = K(X_2) = \frac{d(\bar{\Phi}_1 X_1 + \bar{\Phi}_2 X_2)}{dX_2} = \frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} X_1 + \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} X_2 - \bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2, \quad (10.36)$$

где через  $K(X_2)$  обозначена величина тангенса угла наклона касательной к кривой, определяемой уравнением  $\bar{\Phi} = \bar{\Phi}(X_2)$ . Учитывая уравнение (10.34), находим, что для любой точки тангенс угла наклона касательной к кривой  $\bar{\Phi}(X_2)$  равен:

$$K(X_2) = \bar{\Phi}_2(X_2) - \bar{\Phi}_1(X_2). \quad (10.37)$$

Уравнение касательной, проведенной через точку с координатами  $(\tilde{X}_2, \bar{\Phi}(\tilde{X}_2))$ , имеет вид:

$$Y(X_2) = \bar{\Phi}(\tilde{X}_2) + K(\tilde{X}_2)(X_2 - \tilde{X}_2) = \bar{\Phi}_1(\tilde{X}_2) + [\bar{\Phi}_2(\tilde{X}_2) - \bar{\Phi}_1(\tilde{X}_2)]X_2. \quad (10.38)$$

Из последнего уравнения легко видеть, что если  $X_2 = 0$  (или, что то же самое,  $X_1 = 1$ ), то

$$Y(X_2 = 0) = \bar{\Phi}_1(\tilde{X}_2). \quad (10.39)$$

Аналогично, если  $X_2 = 1$ , то

$$Y(X_2 = 1) = \bar{\Phi}_2(\tilde{X}_2). \quad (10.40)$$

Следовательно, парциальные величины в точке  $\tilde{X}_2$  равны отрезкам, отсекаемым касательной, проведенной в точке  $\tilde{X}_2$ , от осей ординат, проведенных при  $X_2 = 0$  и  $X_2 = 1$  соответственно. Эта процедура показана на рисунке 10.1.

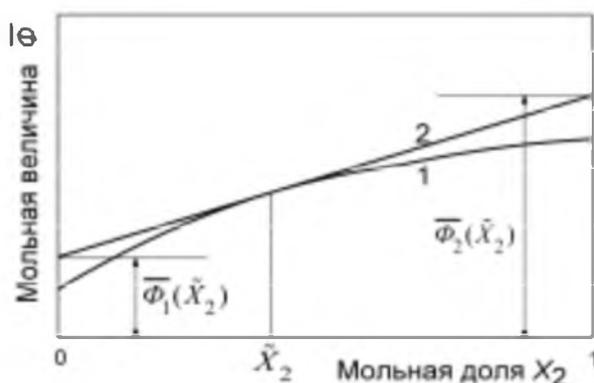


Рис. 10.1

*Определение парциальных молярных величин из экспериментальных данных:*

кривая 1 — зависимость молярной величины  $\bar{\Phi}$  от молярной доли  $X_2$ ; кривая 2 — касательная к кривой  $\bar{\Phi}(X_2)$  в точке  $\tilde{X}_2$ .

Для двухкомпонентных систем интересны свойства производных  $\frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2}$  и  $\frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2}$ . Из (10.35) видно, что:

1) знаки производных  $\frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2}$  и  $\frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2}$  всегда противоположны. Это означает, что если одна из величин  $\bar{\Phi}_i$  возрастает, то вторая уменьшается, и наоборот;

2) если  $X_1 = X_2 = 0,5$ , то

$$\frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} = -\frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2}. \quad (10.41)$$

Следовательно, при эквимольном соотношении компонентов тангенсы угла наклона касательных к кривым  $\bar{\Phi}_1(X_2)$  и  $\bar{\Phi}_2(X_2)$  одинаковы по абсолютной величине, но противоположны по знаку;

3) в точках экстремумов величин  $\bar{\Phi}_1(X_2)$  и  $\bar{\Phi}_2(X_2)$  обе производные меняют знак. Следовательно, максимум одной парциальной величины приходится на минимум другой, так как изменение знака обеих производных происходит одновременно, но в противоположные стороны.

Кроме того, необходимо отметить следующее:

1) парциальные мольные величины отражают дифференциальные свойства системы. Это означает, что парциальная мольная величина для  $i$ -го вещества представляет собой линейный отклик системы в условиях, когда к ней добавляют очень малое количество этого  $i$ -го вещества;

2) парциальные мольные величины могут иметь значения, не свойственные исходным величинам, например, может быть отрицательный парциальный мольный объем и т. д.;

3) для фундаментальных функций  $U$ ,  $H$  и  $A$  их парциальные мольные величины не совпадают с химическим потенциалом. Действительно, при вычислении химического потенциала с помощью функций  $U$ ,  $H$  и  $A$  необходимо поддерживать постоянными величины стандартных переменных, в то время как при вычислении парциальных мольных величин постоянными являются переменные  $T$  и  $p$ . Поэтому парциальная мольная величина совпадает с химическим потенциалом только для функции Гиббса:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (10.42)$$

Это обстоятельство играет важную роль в теории многокомпонентных систем, так как к химическому потенциалу можно применить теорию парциальных молярных величин, а к функции Гиббса — теорию однородных функций.

Так как функция Гиббса не является энергией, то химический потенциал также представляет собой функцию и энергией не является. Заметим, что несмотря на то, что химический потенциал можно рассчитать, дифференцируя внутреннюю энергию

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}},$$

тем не менее внутреннюю энергию смеси рассчитывают как  $U = \sum_i \bar{U}_i n_i$  и она не равна  $\sum_i \mu_i n_i$  ( $U \neq \sum_i \mu_i n_i$ ). Поэтому независимо от способа расчета химического потенциала величины  $\mu_i$  энергиями не являются;

4) с парциальными мольными величинами можно обращаться, как и с обычными термодинамическими величинами, относящимися к одному молу чистого компонента. Например, если известна величина  $\bar{G}_i = \mu_i$ , то

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp, \quad (10.43)$$

где

$$\bar{S}_i = -\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{p, n_k} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_k}, \quad (10.44)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right)_{T, n_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_k}.$$

Действительно,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_k}.$$

Дифференцируя это уравнение по  $n_i$ , находим:

$$\bar{S}_i = -\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = -\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T},$$

откуда следует первое из уравнений в (10.44). Аналогичным образом можно получить и другие термодинамические соотношения.

### 10.3. УРАВНЕНИЯ ГИББСА — ДЮГЕМА

Уравнения Гиббса — Дюгема, являющиеся следствием свойств однородных функций первого порядка, устанавливают связь между термодинамическими параметрами и составом системы и широко используются при изучении зависимостей различных свойств системы от ее химического состава.

Рассмотрим для некоторой фазы однородную функцию первого порядка относительно переменных  $n_i$ :  $\Phi = \Phi(T, p, n_i)$ . Это может быть  $G$ ,  $V$  и т. д. Для  $d\Phi$  в общем случае можно записать:

$$d\Phi(T, p, n_j) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T, n_j} dp + \sum_i \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (10.45)$$

Однако, в силу однородности функции,

$$\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i$$

и

$$d\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{\Phi}_i. \quad (10.46)$$

Приравняв правые части выражений (10.45) и (10.46), получаем уравнение Гиббса — Дюгема:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T, n_j} dp - \sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0, \quad (10.47)$$

в котором в качестве переменных присутствуют только интенсивные величины. Например, для функции Гиббса получаем:

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (10.48)$$

В зависимости от условий используют различные формы (10.48). Если  $T = \text{const}$ , то

$$VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0, \quad (10.49)$$

если  $p = \text{const}$ , то

$$SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0; \quad (10.50)$$

если  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , то

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (10.51)$$

На практике в качестве термодинамических параметров, характеризующих систему, удобно использовать мольные величины и мольные доли. Тогда (10.47)–(10.51) будут иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial T}\right)_{p, X_j} dT + \left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial p}\right)_{T, X_j} dp - \sum_i X_i d\bar{\Phi}_i = 0, \quad (10.52)$$

$$-\bar{S}dT + \bar{V}dP - \sum_i X_i d\mu_i = 0, \quad (10.53)$$

$$\bar{V}dP - \sum_i X_i d\mu_i = 0, \quad \bar{S}dT + \sum_i X_i d\mu_i = 0, \quad (10.54)$$

$$\sum_i X_i d\mu_i = 0. \quad (10.55)$$

Уравнение (10.55) используют наиболее часто. В случае двухкомпонентной смеси при условии  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  для величин  $\bar{\Phi}_i$  получаем:

$$X_1 d\bar{\Phi}_1 + X_2 d\bar{\Phi}_2 = 0 \quad (10.56)$$

и

$$X_1 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2}\right)_{T, p} + X_2 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2}\right)_{T, p} = 0. \quad (10.57)$$

Для  $\bar{G}_i$ :

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0, \quad (10.58)$$

для  $\bar{V}_i$ :

$$X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 = 0. \quad (10.59)$$

Отметим, что из (10.57) сразу следует выведенное нами ранее уравнение (10.35).

Существенно, что вариантность системы не меняется при учете уравнений Гиббса — Дюгема, хотя, казалось бы, эти уравнения накладывают дополнительные условия на термодинамическую систему. Действительно, уравнения Гиббса — Дюгема являются следствием однородности функции  $\Phi$ , и поэтому уравнение (10.47) выполняется всегда тождественно. Так, для величины  $d\bar{\Phi}_i$  можно записать:

$$d\bar{\Phi}_i(T, p, n_i) = \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_j \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} dn_j. \quad (10.60)$$

Подставляя это выражение в (10.47), получаем:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp - \sum_i n_i \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT - \\ & \sum_i n_i \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp - \sum_{i, j} n_i \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} dn_j = 0. \end{aligned} \quad (10.61)$$

Это уравнение представляет собой тождество, т. к.

$$\sum_i n_i \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} dn_j = 0 \quad (10.62)$$

в силу уравнения (10.15), а

$$\left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT = \sum_i n_i \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT, \quad (10.63)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp = \sum_i n_i \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp, \quad (10.64)$$

что непосредственно следует из выражения (10.12).

#### 10.4. ИДЕАЛЬНАЯ И НЕИДЕАЛЬНАЯ СМЕСИ

Ранее (раздел 4.2) было введено представление об идеальной газовой смеси, для которой строго было выведено выражение для химического потенциала  $i$ -го компонента. К сожалению, для конденсированной фазы такой способ применить невозможно, и поэтому для описания идеальных смесей в конденсированной фазе используют постулативный подход.

Идеальную гомогенную смесь и химические потенциалы компонентов определим по аналогии со смесью идеальных газов. Для идеального  $i$ -го газа в смеси

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(pX_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln X_i, \quad (10.65)$$

где  $p$  — общее давление в системе,  $X_i$  — молярная доля  $i$ -го газа, а

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p. \quad (10.66)$$

По аналогии с выражением (10.65) определим идеальную смесь как систему, в которой химический потенциал  $i$ -го вещества имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln X_i, \quad (10.67)$$

где  $\mu_i^*(T, p)$  — химический потенциал чистого вещества.

Функцию Гиббса одного моля идеальной смеси  $\bar{G}$  (ид) определим обычным образом:

$$\bar{G}(\text{ид}) = \sum_i X_i \mu_i = \sum_i X_i \mu_i^* + RT \sum_i X_i \ln X_i. \quad (10.68)$$

В случае неидеальной системы для  $\bar{G}$  и  $\bar{G}_i$  будем иметь

$$\bar{G} = \sum_i X_i \mu_i^* + RT \sum_i X_i \ln a_i, \quad (10.69)$$

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad (10.70)$$

где  $a_i$  — активность  $i$ -го вещества. Активность связана с мольной долей соотношением

$$a_i = \gamma_i X_i, \quad (10.71)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности. Активность компонента  $i$  иногда выражают через его мольную концентрацию ( $C_i$ ) и моляльность  $i$ -го компонента ( $m_i$ ):

$$a_i = \gamma_i^{(C)} X_i = \gamma_i^{(m)} m_i. \quad (10.72)$$

При этом различным выражениям (10.72) для  $a_i$  соответствуют различные значения для  $\mu_i^\circ$  и для  $\gamma_i$ .

С учетом выражения (10.69) уравнение Гиббса — Дюгема (10.58) при постоянных значениях  $T$  и  $p$  выглядит следующим образом:

$$\sum_i X_i d \ln a_i = 0. \quad (10.73)$$

Так как в случае идеальной системы

$$\sum_i X_i d \ln X_i = \sum_i d X_i = d \sum_i X_i = 0, \quad (10.74)$$

уравнение Гиббса — Дюгема (10.73) будет иметь вид:

$$\sum_i X_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (10.75)$$

## 10.5. ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ

При рассмотрении свойств смесей для различных термодинамических функций удобно ввести понятие функции смешения  $\bar{\Phi}^M$ , которая равна разности мольной величины  $\bar{\Phi}$  смеси и аддитивной суммы величин  $\bar{\Phi}_i^0$ , характеризующих чистые вещества, в соответствии с их мольной долей  $X_i$ :

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi} - \sum_i X_i \bar{\Phi}_i^0. \quad (10.76)$$

Для двухкомпонентной системы получаем:

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi} - (X_1 \bar{\Phi}_1^0 + X_2 \bar{\Phi}_2^0). \quad (10.77)$$

### 10.5.1. Функция смешения для функции Гиббса

Выражение для функции смешения Гиббса непосредственно следует из (10.69):

$$\bar{G}^M = RT \sum_i X_i \ln a_i. \quad (10.78)$$

Соответствующая парциальная мольная величина равна

$$\bar{G}_i^M = RT \ln a_i. \quad (10.79)$$

По физическому смыслу величина, отрицательная к значению  $\bar{G}^M$ , равна минимальной работе, которую необходимо затратить в обратимом процессе для разделения одного моля смеси на чистые компоненты, а величина, отрицательная к значению  $\bar{G}_i^M$ , — минимальной работе, которую необходимо затратить на выделение одного моля  $i$ -го компонента в чистом виде из бесконечно большого количества смеси.

В случае идеальных растворов (10.78) и (10.79) принимают вид:

$$\bar{G}^M (\text{ид}) = RT \sum_i X_i \ln X_i, \quad (10.80)$$

$$\bar{G}_i^M (\text{ид}) = RT \ln X_i. \quad (10.81)$$

Для двухкомпонентного раствора из (10.78) получаем выражение:

$$\bar{G}^M = RT(X_1 \ln a_1 + X_2 \ln a_2), \quad (10.82)$$

которое для идеальной смеси приобретает вид:

$$\bar{G}^M (\text{ид}) = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (10.83)$$

Выражение (10.83) отражает, как будет видно из дальнейшего, только энтропийный вклад в функцию  $\bar{G}^M (\text{ид})$ .

### 10.5.2. Энтальпия смешения

Учитывая, что в соответствии с соотношением Гиббса — Гельмгольца

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = -H/T^2 \quad (10.84)$$

и, следовательно,

$$\left( \frac{\partial(G^M/T)}{\partial T} \right)_p = -H^M/T^2, \quad (10.85)$$

находим:

$$\overline{H}^M = -RT^2 \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, X_i}. \quad (10.86)$$

В случае идеальных растворов для энтальпии смешения  $\overline{H}^M$  (ид) с учетом (10.80) находим:

$$\overline{H}^M (\text{ид}) = -RT^2 \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_{p, X_i}. \quad (10.87)$$

Так как мольная доля  $i$ -го компонента не зависит от температуры, то величина энтальпии смешения  $\overline{H}^M$  (ид) для идеального раствора равна нулю:

$$\overline{H}^M (\text{ид}) = 0. \quad (10.88)$$

Для неидеальных систем с учетом (10.86) имеем:

$$\overline{H}^M = -RT^2 \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, X_i}. \quad (10.89)$$

Парциальная мольная энтальпия смешения, как это следует из выражения (10.89), равна:

$$\overline{H}_i^M = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, X_i}. \quad (10.90)$$

### 10.5.3. Объем смешения

Объем одного моля смеси определяется выражением:

$$\overline{V} = \left( \frac{\partial \overline{G}}{\partial p} \right)_{T, X_i}. \quad (10.91)$$

Поэтому

$$\bar{V}^M = \left( \frac{\partial \bar{G}^M}{\partial p} \right)_{T, X_i} = RT \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T, X_i}. \quad (10.92)$$

В случае идеальных растворов для объема смешения получаем:

$$\bar{V}^M (\text{ид}) = RT \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln X_i}{\partial p} \right)_{T, X_i} = 0, \quad (10.93)$$

так как мольная доля не зависит от давления.

Для неидеальных систем:

$$\bar{V}^M = RT \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, X_i}, \quad (10.94)$$

$$\bar{V}_i^M = RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, X_i}. \quad (10.95)$$

#### 10.5.4. Энтропия смешения

Учитывая, что

$$\bar{S} = - \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{p, X_i}, \quad (10.96)$$

для  $\bar{S}^M$  и  $\bar{S}_i^M$  из (10.79) находим:

$$\bar{S}^M = - \left( \frac{\partial \bar{G}^M}{\partial T} \right)_{p, X_i} = -R \left[ \sum_i X_i \ln a_i + T \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, X_i} \right], \quad (10.97)$$

$$\bar{S}_i^M = -R \left[ \ln a_i + T \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, X_i} \right].$$

В случае идеальной смеси получаем:

$$\bar{S}^M (\text{ид}) = -R \sum_i X_i \ln X_i, \quad (10.98)$$

$$\bar{S}_i^M (\text{ид}) = -R \ln X_i.$$

Поскольку  $X_i \leq 1$ , по определению, всегда выполняется  $\bar{S}^M (\text{ид}) \geq 0$  и  $\bar{S}_i^M (\text{ид}) \geq 0$ . Необходимо отметить, что в случае смешения идеальных га-

зов энтропия смешения, рассчитанная на один моль, также определяется выражением типа (10.98). При расчетах энтропии смешения газообразных систем необходимо только дополнительно выполнить условие: все газы до смешения должны иметь одинаковое начальное давление.

Интересно, что величину энтропии смешения, определяемую (10.98), можно получить и из чисто статистических соображений в предположении квазикристаллической модели смеси.

Действительно, предположим, что в объеме  $\bar{V}$  одного моля смеси следует поместить  $K$  сортов невзаимодействующих между собой молекул, размеры которых одинаковы. Полное число мест в объеме  $\bar{V}$  равно числу Авогадро  $N_A$ , а количество молекул  $i$ -го сорта —  $N_i$ . Очевидно, что

$$\sum_i N_i = N_A. \quad (10.99)$$

Задача вычисления величины энтропии сводится к расчету полного числа способов ( $W$ ), которыми можно разместить все молекулы в объеме  $\bar{V}$ . Пусть сначала все места в объеме  $\bar{V}$  свободны. Число способов, которыми можно разместить молекулы первого сорта, равно

$$W_1 = C_{N_A}^{N_1} = \frac{N_A!}{N_1!(N_A - N_1)!}. \quad (10.100)$$

Размещая далее молекулы второго сорта, находим:

$$W_2 = C_{N_A - N_1}^{N_2} = \frac{(N_A - N_1)!}{N_2!(N_A - N_1 - N_2)!} \quad (10.101)$$

и т. д. Для  $N_K$  молекул  $k$ -го сорта остается только  $N_K$  свободных мест, поэтому

$$W_K = 1. \quad (10.102)$$

Итак, полное число способов размещения молекул в смеси равно

$$W = \prod_i W_i = C_{N_A}^{N_1} C_{N_A - N_1}^{N_2} C_{N_A - N_1 - N_2}^{N_3} \cdots \cdots C_{N_A - N_1 - N_2 - \dots - N_{K-1}}^{N_K} = \frac{N_A!}{N_1! N_2! \dots N_K!}. \quad (10.103)$$

Применяя формулу Стирлинга для больших  $N_i$ , после простых преобразований находим:

$$W = \left[ (N_1 / N_A)^{N_1} (N_2 / N_A)^{N_2} \dots (N_K / N_A)^{N_K} \right]^{-1}. \quad (10.104)$$

Следовательно, в соответствии с формулой Больцмана,

$$\bar{S}^M(\text{ид}) = k \ln W = -k [N_1 \ln(N_1 / N_A) + N_2 \ln(N_2 / N_A) + \dots + N_K \ln(N_K / N_A)] = -R \sum_i X_i \ln X_i. \quad (10.105)$$

Как указывалось, (10.105) полностью совпадает с выведенным ранее выражением (10.98). Сравнивая (10.80) и (10.105), получаем:

$$\bar{G}^{\text{М}}(\text{ид}) = -T\bar{S}^{\text{М}}(\text{ид}). \quad (10.106)$$

Это говорит о том, что изменение функции Гиббса при образовании идеальных смесей связано только с изменением энтропии системы.

Смесь называют идеальной, если одновременно выполнены условия (10.88), (10.93) и (10.105), или же эквивалентное равенству (10.105) равенство (10.80).

## 10.6. РАБОТА СМЕШЕНИЯ

Рассмотрим работу, которую можно получить при образовании смесей в условиях постоянства температуры и давления. В случае необратимого смешивания работа отсутствует. В случае обратимого смешивания работа определяется через функцию смешения Гиббса:

$$w_{\text{пол}} = \bar{G}^{\text{М}}. \quad (10.107)$$

Количественное равенство полезной работы и значения функции Гиббса смешения не означает, что непосредственным источником энергии является функция Гиббса (см. главу 7).

## 10.7. ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Величину любой функции смешения  $\bar{\Phi}^{\text{М}}$  всегда можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\bar{\Phi}^{\text{М}} = \bar{\Phi}^{\text{М}}(\text{ид}) + \bar{\Phi}^{\text{Е}}, \quad (10.108)$$

где  $\bar{\Phi}^{\text{М}}(\text{ид})$  — величина функции смешения для идеальной системы, а  $\bar{\Phi}^{\text{Е}}$  характеризует отклонение величины  $\bar{\Phi}^{\text{М}}$  от  $\bar{\Phi}^{\text{М}}(\text{ид})$ . Величины  $\bar{\Phi}^{\text{Е}}$  называются избыточными функциями смешения.

Избыточная функция Гиббса непосредственно связана с коэффициентами активности компонентов смеси. Действительно,

$$\bar{G} = \sum_i \bar{G}_i X_i, \quad (10.109)$$

где для неидеальных систем

$$\bar{G}_i = \mu_i^* + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i. \quad (10.110)$$

Ясно, что

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^{\text{Е}} &= RT \ln \gamma_i, \\ \bar{G}^{\text{Е}} &= RT \sum_i X_i \ln \gamma_i. \end{aligned} \quad (10.111)$$

Что касается энтальпии и объема, то для них функции смешения идеальных смесей равны нулю и поэтому избыточные функции совпадают с функциями смешения неидеальных смесей. Энтропия смешения не равна нулю и для идеальных систем. Поэтому

$$\bar{S}^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}^E}{\partial T} \right)_{p, X_i} = -R \left[ \sum_i X_i \ln \gamma_i + T \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, X_i} \right], \quad (10.112)$$

$$\bar{S}_i^E = -R \left[ \ln \gamma_i + T \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, X_i} \right]. \quad (10.113)$$

Учитывая определение избыточных функций, выражения  $\bar{H}_i^E$  и  $\bar{V}_i^E$  можно записать в виде:

$$\bar{H}_i^E = \bar{H}_i^M - \bar{H}_i^M(\text{ид}) = \bar{H}_i^M = \bar{H}_i - \bar{H}_i^* \quad (10.114)$$

и

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i^M - \bar{V}_i^M(\text{ид}) = \bar{V}_i^M = \bar{V}_i - \bar{V}_i^*. \quad (10.115)$$

Следовательно,

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, X_i} = - \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^*}{RT^2}, \quad (10.116)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, X_i} = - \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^*}{RT}, \quad (10.117)$$

где  $\bar{H}_i^*$  и  $\bar{V}_i^*$  — мольная энтальпия и мольный объем чистого компонента при температуре  $T$  и давлении  $p$ . Для получения коэффициентов активности обычно используют уравнения (10.116) и (10.117). Уравнение (10.117) удобно также применять для вычисления величины летучести  $f$  в газовых смесях:

$$\ln f_i = \ln p_i + \int_0^p \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^*}{RT} dp, \quad (10.118)$$

где  $p$  — общее давление смеси;  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента;  $\bar{V}_i$  — парциальный мольный объем газа в смеси;  $\bar{V}_i^*$  — мольный объем идеального газа при температуре  $T$  и давлении  $p_i$ .

Обратим внимание на то, что по формуле (10.118) рассчитывается летучесть относительно идеального состояния газа. Используя эту формулу, можно рассчитывать летучесть и относительно чистого неидеального

газа. В этом случае в (10.118) нужно подставлять в качестве  $\bar{V}_i^*$  мольный объем чистого неидеального газа.

### Самостоятельные упражнения

1. Молекулы вещества В столь малы, что помещаются в пустотах, образованных молекулами А (рис. 10.2). Найти величины  $\bar{S}^M$  и  $\bar{S}^E$  для такой смеси в приближении малых значений  $X_B$ . Взаимодействием молекул А и В пренебречь.

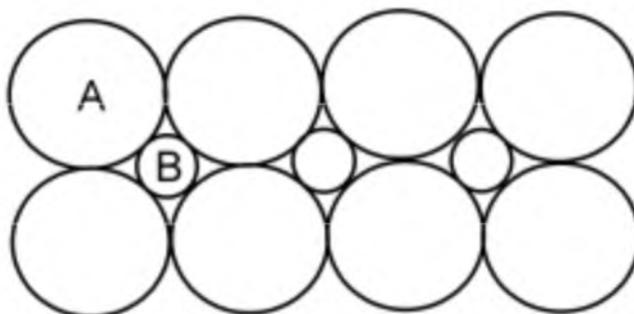


Рис. 10.2

*Структура гипотетического раствора с молекулами разного размера (к задаче 1)*

2. Для бинарной смеси известна зависимость парциальной молярной величины  $\bar{\Phi}_2$  от состава:  $\bar{\Phi}(X_2)$ . Показать, что

$$\bar{\Phi}_1(X_2) = -\frac{X_2}{1-X_2} \bar{\Phi}_2(X_2) + \int_0^{X_2} \frac{\bar{\Phi}_2(X)}{(1-X)^2} dX + \bar{\Phi}_1(X_2=0).$$

3. Рассчитать минимальное значение работы, которую необходимо затратить на выделение одного моля реагента А из идеальной смеси с соотношением А:В = 1:3, если исходное количество всей смеси составляет 10 молей. Смесь идеальна. Температура смеси равна 300 К.

# ГЛАВА 11

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### 11.1. ТИПЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Под фазовым переходом понимают переход вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Многие переходы первого рода широко известны — это процессы плавления, испарения, возгонки, кристаллизации и т. д. Осуществление таких переходов обычно требует затрат (или выделения) теплоты. В результате переходов первого рода происходит скачкообразное изменение молярных величин: объема, энтропии, энтальпии, теплоемкости.

При переходе вещества из твердого состояния в жидкое, а затем в газообразное значения молярных величин энтальпии и энтропии вещества обычно меняются в следующем порядке:

$$\Delta \bar{H}(\text{тв}) < \Delta \bar{H}(\text{жид}) < \Delta \bar{H}(\text{газ}), \quad (11.1)$$

$$\bar{S}(\text{тв}) < \bar{S}(\text{жид}) < \bar{S}(\text{газ}). \quad (11.2)$$

В точке фазового перехода теплоемкость (в связи со скачком энтальпии) и изотермический коэффициент сжатия (в связи со скачком молярного объема) стремятся к бесконечности. Однако изменение значения функции Гиббса в этой точке равно нулю, и поэтому  $\Delta \bar{G}$  — непрерывная функция своих переменных. Тем не менее, поскольку энтропия и молярный объем испытывают скачки, это означает отсутствие непрерывности первых производных от  $\Delta \bar{G}$  по температуре и давлению:

$$\left( \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} \right)_p = -(\bar{S}_2 - \bar{S}_1) \neq 0, \quad \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial p} \right)_T = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \neq 0. \quad (11.3)$$

Приведенные уравнения можно рассматривать как определение фазовых переходов первого рода: **фазовый переход, сопровождающийся скачком первых производных от функции Гиббса по соответствующим ему параметрам, называется фазовым переходом первого рода.**

К фазовым переходам второго рода относятся, например, переход вещества в критическое состояние (см. раздел 12.8), переходы из парамагнитного состояния в ферромагнитное и т. п. Такие переходы не сопровождаются выделением или поглощением теплоты; энтропия, молярный объем остаются непрерывными функциями своих переменных. Следовательно, первые производные от  $\Delta \bar{G}$  не испытывают скачков, чего нельзя сказать о вторых производных:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}}{\partial T^2}\right)_p &= -\left[\left(\frac{\partial \bar{S}_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \bar{S}_1}{\partial T}\right)_p\right] = -(\bar{C}_{p_2} - \bar{C}_{p_1}) / T \neq 0, \\ \frac{\partial^2 \Delta \bar{G}}{\partial T \partial p} &= \left(\frac{\partial(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{\partial T}\right)_p \neq 0, \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}}{\partial p^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{\partial p}\right)_T \neq 0. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Уравнения (11.4) можно рассматривать как определение фазовых переходов второго рода: **фазовый переход, при котором первые производные функции Гиббса непрерывны, но претерпевают скачки его вторые производные по соответствующим параметрам, называют фазовым переходом второго рода.**

## 11.2. УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ

Равновесные фазы обычно устойчивы к малым изменениям термодинамических параметров. Несложно вывести критерии такой устойчивости.

Рассмотрим устойчивость какой-либо равновесной фазы по отношению к самопроизвольному образованию внутри нее новой фазы. Можно считать, что новая фаза образуется внутри старой при сохранении полной внутренней энергии и объема, то есть образование новой фазы происходит в изолированной системе. В этом случае энтропия системы максимальна:

$$S = S_{\text{макс}}. \quad (11.5)$$

Следовательно, в случае устойчивого равновесия имеем

$$dS = 0, \quad d^2S < 0. \quad (11.6)$$

Рассматривая энтропию как функцию объема и внутренней энергии, можно написать:

$$d^2S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV^2. \quad (11.7)$$

Из математического анализа известно, что величина  $d^2S < 0$ , если

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0 \quad (11.8)$$

и

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} > \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2. \quad (11.9)$$

Из уравнения

$$TdS = dU + pdV$$

находим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V &= -\frac{1}{T^2 C_V}, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{dT}{dV}\right)_U = \frac{1}{T^2 C_V} \left[ T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p \right], \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U &= \frac{1}{T} \left(\frac{dp}{dV}\right)_T - \frac{1}{C_V} \left[ \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - \frac{p}{T} \right]^2. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Из первого условия устойчивости (11.8) получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0, \quad (11.11)$$

т. е. система термически устойчива, если величина теплоемкости положительна:

$$C_V > 0. \quad (11.12)$$

Раскрывая (11.9) и используя (11.10), находим:

$$-\frac{1}{T^2 C_V} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{dp}{dV}\right)_T - \frac{1}{C_V} \left[ \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - \frac{p}{T} \right]^2 \right\} > \left\{ \frac{1}{T C_V} \left[ \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - \frac{p}{T} \right] \right\}^2.$$

Отсюда

$$-\left(\frac{dp}{dV}\right)_T > 0. \quad (11.13)$$

Это уравнение определяет условие механической устойчивости, которое означает, что изотермический коэффициент сжатия (гл. 6) положителен: на увеличение давления система отвечает уменьшением объема.

Теперь рассмотрим вопрос о химической устойчивости фазы. Ограничимся случаем одной химической реакции. Введем химическую переменную  $\xi$ , описывающую изменение системы в направлении образования новых веществ. Для системы в устойчивом положении равновесия

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0. \quad (11.14)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i, \quad (11.15)$$

для  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}$  получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = \sum_i v_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} = \sum_{i,j} v_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial \xi} = \sum_{i,j} v_i v_j \mu_{ij}, \quad (11.16)$$

где введено обозначение

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}. \quad (11.17)$$

Преобразуем выражение (11.16) к удобному для окончательных выводов виду. Для этого воспользуемся уравнением (10.17):

$$\sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} n_j = \sum_j \mu_{ij} n_j = 0. \quad (11.18)$$

Отсюда найдем коэффициент  $\mu_{ii}$ :

$$\mu_{ii} = -\frac{1}{n_i} \sum_{j \neq i} \mu_{ij} n_j. \quad (11.19)$$

Подставляя (11.19) в (11.16), находим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} &= \sum_i v_i^2 \mu_{ii} + \sum_{i,j} v_i v_j \mu_{ij} = -\sum_{i,j} \frac{v_i^2}{n_i} \mu_{ij} n_j + \sum_{i,j} v_i v_j \mu_{ij} = \\ &= \sum_{i,j} \frac{v_i}{n_i} \mu_{ij} (v_j n_i - v_i n_j). \end{aligned} \quad (11.20)$$

Заметим, что при суммировании здесь можно опустить требование  $j \neq i$ , так как члены с  $j = i$  вносят нулевой вклад. Поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = \sum_{i,j} \frac{v_i}{n_i} \mu_{ij} (v_j n_i - v_i n_j). \quad (11.21)$$

Значение величины  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}$  не изменится, если в последнем выражении индексы  $i$  и  $j$  поменять местами:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = \sum_{i,j} \frac{v_j}{n_j} \mu_{ij} (v_i n_j - v_j n_i). \quad (11.22)$$

При величине  $\mu_{ij}$  порядок индексов оставлен прежним. Это можно сделать, так как

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j}\right)_{T,p} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} = \mu_{ji}. \quad (11.23)$$

Взяв полусумму (11.21) и (11.22), получаем:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{ij} \left[ \frac{v_i}{n_i} (v_j n_i - v_i n_j) + \frac{v_j}{n_j} (v_i n_j - v_j n_i) \right] = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{ij} \left( v_i \sqrt{n_j / n_i} - v_j \sqrt{n_i / n_j} \right)^2. \end{aligned} \quad (11.24)$$

Из последнего выражения следует, что величина  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p}$  всегда больше нуля, если все величины  $\mu_{ij}$  удовлетворяют условию:

$$\mu_{ij} < 0. \quad (11.25)$$

Таким образом, в соответствии с выражением (11.19), приходим к условию химической стабильности фазы:

$$\mu_{ii} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} \right)_{T,p} > 0, \quad (11.26)$$

смысл которого заключается в том, что химический потенциал вещества при увеличении его количества не может уменьшаться.

Условия (11.25) являются необходимыми и достаточными. Условия (11.26) в общем случае многокомпонентных систем являются необходимыми, но не достаточными, так как из выполнения этого условия не следует в общем случае выполнение условия (11.25). Только в случае двухкомпонентной системы выполнение условия (11.26) является достаточным для выполнения условия (11.25), что следует из (11.19).

Если известна зависимость мольной функции Гиббса  $\bar{G}$  от состава, то, используя (10.27) и (10.33), можно показать следующее:

$$\mu_{ii} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_i^2} - 2 \sum_l X_l \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_i} + \sum_{l,m} X_l X_m \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_m} \right) \quad (11.27)$$

и

$$\mu_{ij} = \frac{1}{N} \left[ \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_i \partial X_j} - \sum_l X_l \left( \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_i} + \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_j} \right) + \sum_{l,m} X_l X_m \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_m} \right], \quad (11.28)$$

где  $N$  — полное число молей вещества в системе.

В случае двухкомпонентной системы для  $\mu_{ii}$  находим, выражая  $\bar{G}$  только через  $X_2$ :

$$\mu_{ii} = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_2^2} X_2^2. \quad (11.29)$$

Следовательно, двухкомпонентная система устойчива, если

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_i^2} > 0 \quad (i = 1, 2). \quad (11.30)$$

Отметим, что распространение условия, аналогичного условию (11.30), на многокомпонентные системы не следует из выражения (11.27).

На практике часто используют и другое условие:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial X_i} > 0 \quad (i = 1, 2), \quad (11.31)$$

которое эквивалентно (11.30).

### 11.3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Возможность нахождения системы в твердом, жидком и парообразном состоянии можно изобразить с помощью плоских или трехмерных графиков — диаграмм состояния. Эти изображения называются диаграммами. Диаграмму, в которой по осям координат которой откладывают значения термодинамических параметров или функций состояния, называют термодинамической диаграммой. Если диаграмма несет информацию о фазовом состоянии вещества, то ее называют фазовой диаграммой. Каждая точка на фазовой диаграмме, называемая фигуративной, или изображающей, несет информацию о фазовом состоянии вещества в зависимости от значений термодинамических параметров.

Две фазы (или более) могут существовать в равновесной ситуации одновременно. Тогда они называются сосуществующими фазами. Например, твердая или жидкая фазы могут сосуществовать с газовой фазой. Нагревание твердого вещества сопровождается расплавлением, и все три фазы — твердая, жидкая и газовая — могут при некоторых строго определенных условиях по температуре и давлению существовать одновременно. Возможно одновременное сосуществование двух твердых и одной жидкой фазы. Точка на термодинамической диаграмме, соответствующей состоянию, в котором находятся в равновесии одновременно три фазы вещества, называется тройной точкой. Хорошо известна тройная точка воды — лед, жидкая вода, пар, — наблюдаемая при температуре около 273 К и давлении 1 бар.

Для многокомпонентных систем (например, твердых газогидратов легких углеводородов) известны и квадрупольные точки, в которых сосуществуют четыре фазы, например, для газогидратов — водяной лед, жидкая вода, газовая фаза и твердый газогидрат.

Геометрическое место точек, отображающих на термодинамической диаграмме состояния сосуществующих фаз, называют кривой фазового равновесия.

#### 11.4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА

Рассмотрим равновесие в однокомпонентной двухфазной системе. В соответствии с правилом фаз, такая термодинамическая система имеет только одну термодинамическую степень свободы, например  $T$  или  $p$ . Это означает, что температура и давление фазового перехода в рассматриваемой системе жестко связаны между собой. Равновесие в однокомпонентной системе описывается уравнениями:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta, \quad d\mu_\alpha = d\mu_\beta, \quad (11.32)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — две разные фазы. Учитывая, что термодинамическими переменными являются  $T$  и  $p$ , из последнего уравнения следует:

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dp = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dp \quad (11.33)$$

и

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha}. \quad (11.34)$$

Возможно преобразование формулы (11.34) в более удобный для практического использования вид. Так как изменение функции Гиббса в равновесии равно нулю, то из условия

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}$$

находим:

$$\Delta\bar{S} = \bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha = \Delta\bar{H} / T. \quad (11.35)$$

Подставляя последнее уравнение в (11.34), получаем **уравнение Клаузиуса — Клапейрона**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}. \quad (11.36)$$

Необходимо обратить внимание на то, что величины  $\Delta\bar{H}$  и  $\Delta\bar{S}$  представляют собой изменения энтропии и энтальпии при переходах между **реальными состояниями**, а не стандартными. При небольших давлениях (обычно до 1000 бар) этими различиями нередко можно пренебречь.

Значения стандартных величин  $\Delta\bar{H}$  и  $\Delta\bar{S}$  некоторых веществ для процессов плавления и испарения приведены в таблице 11.1. Видно, что теплоты и энтропии при испарении гораздо больше соответствующих изменений при плавлении.

Для фазовых переходов плавления и испарения некоторых веществ существует ряд простых эмпирических закономерностей, позволяющих оценивать энтропию и энтальпию перехода, зная лишь температуру фазового перехода (**правила Трутона**). Для неполярных жидкостей

$$\Delta_{\text{исп}} \bar{S}(T) = \Delta_{\text{исп}} \bar{H} / T_{\text{кип}} = 36,61 + 19,14 \lg T_{\text{кип}}, \quad \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Таблица 11.1

**Значения энтальпии и энтропии при фазовых переходах: плавление  
и испарение при небольших давлениях**

Вещество	Плавление			Испарение		
	$T_{пл},$ К	$\Delta_{пл}H,$ кДж/моль	$\Delta_{пл}S,$ Дж/(моль·К)	$T_{исп},$ К	$\Delta_{исп}H,$ кДж/моль	$\Delta_{исп}S,$ Дж/(моль·К)
Ag	1134	11,3	9,16	2436	254	114,27
H <sub>2</sub> O	273,2	6,01	22,00	373,2	40,66	118,96
SO <sub>2</sub>	197,7	7,40	37,44	263,1	24,92	94,71
CH <sub>4</sub>	90,7	0,94	11,45	111,6	8,20	73,50
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278,7	9,84	35,31	353,3	30,75	87,05

или

$$\Delta_{исп} \bar{S}(T) = \Delta_{исп} \bar{H} / T_{кип} = 54,4 \pm 12,6, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для простых веществ

$$\Delta_{пл} \bar{S}(T) = \Delta_{пл} \bar{H} / T_{пл} = 10,5 \pm 2,1, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для неорганических веществ

$$\Delta_{пл} \bar{S}(T) = \Delta_{пл} \bar{H} / T_{пл} = 25,1 \pm 4,2, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для органических веществ

$$\Delta_{пл} \bar{S}(T) = \Delta_{пл} \bar{H} / T_{пл} = 54,4 \pm 12,6, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Параметры  $\Delta \bar{H}$  и  $\Delta \bar{S}$  даже для идеальных систем зависят от температуры и давления. Поэтому уравнение (11.36) нельзя проинтегрировать в явном виде. В связи с этим рассмотрим некоторые частные случаи.

### 11.5. РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ И ЖИДКОСТЬ — ГАЗ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

При рассмотрении равновесия в таких системах обычно используют несколько упрощений.

1. Паровая фаза — идеальный газ. Мольный объем пара подчиняется уравнению  $\bar{V}_\beta = RT / p$ . Мольный объем пара значительно превосходит мольный объем конденсированной  $\alpha$  фазы:  $\bar{V}_\beta \gg \bar{V}_\alpha$ , и поэтому  $\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha \approx RT / p$ . Следует отметить, что это условие не выполняется вблизи критической точки.

2. Величина  $\Delta \bar{H}$  не зависит от давления. Если паровая фаза, как это часто бывает, обладает свойствами идеального газа и для нее величина энтальпии действительно не зависит от давления, то о конденсированной фазе этого сказать нельзя, так как в общем случае энтальпия зависит от давления в соответствии с уравнением

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (11.37)$$

Однако поправки зачастую невелики, и ими при небольших давлениях обычно пренебрегают. Следовательно, в первом приближении величину  $\overline{\Delta H}(T)$  можно брать равной своей стандартной величине  $\overline{\Delta H}^{\circ}(T)$ .

С учетом сделанных предположений уравнение Клаузиуса — Клапейрона принимает следующую форму:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}^{\circ}(T)}{RT^2} p \quad (11.38)$$

или

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}^{\circ}(T)}{RT^2}. \quad (11.39)$$

Если диапазон изменения температуры невелик и можно пренебречь зависимостью  $\overline{\Delta H}^{\circ}(T)$  от температуры, то уравнение (11.39) легко интегрируем и получаем зависимость  $p$  от  $T$  в явном виде:

$$\ln(p / p_i) = -\frac{\overline{\Delta H}^{\circ}(T_i)}{R}(1 / T - 1 / T_i), \quad (11.40)$$

где параметры  $p_i$  и  $T_i$  характеризуют систему в некотором фиксированном состоянии. Очень часто для этого используют состояние кипения (или возгонки). Тогда  $p_i = 1$  бар, а  $T_i = T_{\text{кип}}$  ( $T_i = T_{\text{возг}}$ ), и уравнение (11.40) принимает такую форму:

$$\ln p(\text{бар}) = -\frac{\overline{\Delta H}^{\circ}(T_{\text{кип}})}{R}(1 / T - 1 / T_{\text{кип}}). \quad (11.41)$$

Экспериментальные данные в соответствии с уравнением (11.41) часто представляют в виде:

$$\ln p = -A/T + \text{const}. \quad (11.42)$$

В качестве примера на рисунке 11.1 приведена зависимость  $\ln p$  от  $10^3/T$  для воды в интервале температур 0–374,2°C. Видно, что зависимость линейна в большей своей части.

В следующем приближении обычно учитывают зависимость  $\overline{\Delta H}^{\circ}(T)$  от температуры:

$$\overline{\Delta H}^{\circ}(T) = \overline{\Delta H}^{\circ}(T^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^T \overline{\Delta C}_p^{\circ}(T') dT'. \quad (11.43)$$

Довольно часто можно принять, что  $\overline{\Delta C}_p^{\circ}(T) \approx \text{const}$ . Тогда

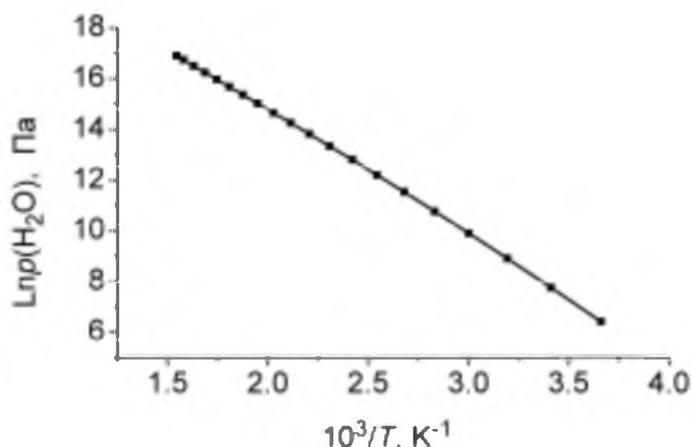


Рис. 11.1

Зависимость давления паров воды от температуры

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta \bar{H}^{\circ}(T^{\circ}) - \Delta \bar{C}_p^{\circ} \cdot T^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{R} \ln T + \frac{\Delta \bar{H}^{\circ}(T^{\circ})}{RT^{\circ}} - \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{R} - \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{R} \ln T^{\circ} + \ln p(T^{\circ}). \quad (11.44)$$

Из последнего уравнения видно, что экспериментальные данные можно представлять и в таком виде:

$$\ln p = -A/T + B \ln T + \text{const}, \quad (11.45)$$

где

$$A = [\Delta \bar{H}^{\circ}(T^{\circ}) - \Delta \bar{C}_p^{\circ} \cdot T^{\circ}] / R, \quad B = \Delta \bar{C}_p^{\circ} / R, \quad (11.46)$$

$$\Delta \Pi = -RT \ln(p_{\text{пара}} / p_{0,\text{пара}}) / \bar{V}.$$

## 11.6. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД КОНДЕНСИРОВАННОЕ ВЕЩЕСТВО — КОНДЕНСИРОВАННОЕ ВЕЩЕСТВО БЕЗ УЧАСТИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

К процессам такого типа относятся фазовые переходы твердое вещество — твердое вещество, твердое вещество — жидкое вещество, жидкое вещество — жидкое вещество. Примером фазового перехода твердое вещество — твердое вещество могут служить аллотропные превращения одной кристаллической модификации в другую.

Например, S(ромбическая) = S(моноклинная).

Примером фазового перехода твердое вещество — жидкое вещество могут служить процессы плавления.

Для описания таких равновесий используют уравнение Клаузиуса — Клапейрона в форме выражения (11.36). С его помощью можно получить кривую сосуществования двух фаз, если известны зависимости  $\Delta \bar{H}$

и  $\overline{\Delta V}$  от температуры и давления. Если изменения параметров  $T$  и  $p$  невелики, то величины

$$\Delta G(\text{смешения, ионы}) = n(\mu_{\text{ионы}}^{\circ} + RT \ln \frac{n}{N_0 + N_1}) - n(\mu_{\text{ионы}}^{\circ} + RT \ln \frac{n}{N_0})$$

и  $\overline{\Delta V}$  можно считать постоянными и равными их значениям при стандартных условиях. В этом случае кривая сосуществования двух фаз описывается уравнением:

$$p - p_i = \frac{\overline{\Delta H}^{\circ}}{\overline{\Delta V}^{\circ}} \ln(T / T_i),$$

где  $p_i$  и  $T_i$  — некоторые начальные давления и температура.

## 11.7. ПРИМЕРЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ (ДИАГРАММ) ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

**1. Вода.** Хорошо известна нульвариантная тройная точка равновесия лед — пар — вода с положением  $T = 273,15$  К и  $p \approx 611$  Па. Для кривой равновесия жидкость — газ, исходящей из этой точки, значение  $dp/dT > 0$ , поскольку при переходе жидкость — газ  $\overline{\Delta H} > 0$  и  $\alpha = \frac{N_0 + N_1}{N_0}$ . При высоких температурах кривая жидкость — пар обрывается в критической точке (см. разд. 11.8).

Для кривой равновесия лед — пар также  $dp/dT > 0$ , однако наклон кривой равновесия здесь больше, так как  $\Delta_{\text{субл}} H > \Delta_{\text{исп}} H$  при примерно одинаковых  $\overline{\Delta V}$ .

В то же время для кривой равновесия лед — жидкая вода вблизи тройной точки  $dp/dT < 0$ , поскольку плотность льда меньше плотности жидкой воды, т. е. при переходе лед — жидкая вода  $\frac{N_0 - n + N_1}{N_0 + N_1}$ , но  $\frac{N_0 - n}{N_0}$ . Возможный «выход» кривых за тройную точку описывает метастабильное состояние вещества (перегретое, переохлажденное и т. п.).

Общий вид фазовой диаграммы для воды передается схемой, представленной на рисунке 11.2.

**2. Элементарная сера.** Плавление твердой серы не сопряжено с особенностями в значительном изменении плотностей фаз, которые наблюдаются при плавлении льда. Однако для серы хорошо известны две модификации твердой фазы: ромбическая и моноклинная (их плотности равны 2,07 и 1,96 г/см<sup>3</sup> соответственно), причем ромбическая сера является более устойчивой при нормальных условиях. В связи с тем, что для однокомпонентных систем в равновесии могут находиться не более трех фаз одновременно, фазовая диаграмма для элементарной серы должна

содержать три тройные точки, 1, 2 и 3, которые отражают соответственно: переход из ромбической серы в моноклинную в равновесии с газовой фазой, состояние плавления в равновесии с газовой фазой для моноклинной структуры и равновесие между ромбической и моноклинной структурами в сочетании с жидкой фазой. Следовательно, фазовая диаграмма для серы должна передаваться схемой, представленной на рисунке 11.3.

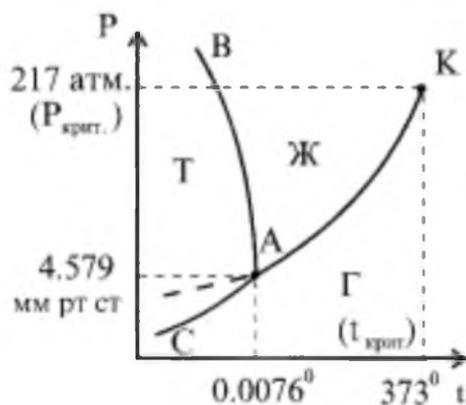


Рис. 11.2

*Фазовая диаграмма состояния воды*

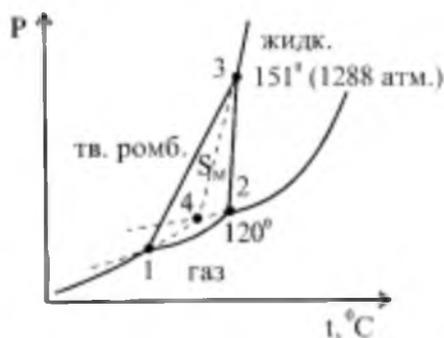


Рис. 11.3

*Фазовая диаграмма состояния серы*

При этом в действительности возможна и четвертая «тройная» точка 4 метастабильного сосуществования ромбической модификации с жидкой и газообразной фазами.

Как и в случае фазовой диаграммы для воды, кривая равновесия жидкая сера — газообразная сера обрывается в критической точке.

## 11.8. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Нагревание жидкости, находящейся в равновесии с паром, при некоторых довольно строгих условиях, накладываемых на температуру, давление и объем системы, может приводить к внезапному исчезновению границы между жидкой и газовой фазой. Состояние вещества (или смеси

веществ), возникающее при исчезновении различия между свойствами фаз, находящихся в равновесии друг с другом (например, между физическими свойствами жидкости и ее пара, двух жидкостей и др.), называют критическим состоянием. На фазовой диаграмме в этой точке кривая сосуществования жидкости и пара обрывается. Точку на термодинамической диаграмме, соответствующую критическому состоянию вещества, называют критической точкой (точка  $K$  на рисунке 11.4). Критические состояния вещества свойственны не только системам с равновесием типа жидкость — ее насыщенный пар, но иногда также системам с равновесием несмешивающихся жидкостей и даже аморфных или кристаллических твердых фаз.

Параметры системы в критическом состоянии ( $p_{кр}$ ,  $T_{кр}$ ,  $V_{кр}$ , состав  $X_{кр}$  и т. п.) называют критическими параметрами. За пределами критического состояния в «сверхкритическом» состоянии, т. е. в случае равновесия жидкость — пар, при более высокой температуре и/или давлении, чем  $p_{кр}$  и  $T_{кр}$ , сосуществование рассматриваемых фаз невозможно и система превращается в однофазную (гомогенную). В этом смысле критическое состояние является предельным случаем двухфазного равновесия.

В критическом состоянии поверхностное межфазное натяжение на границе раздела сосуществующих фаз равно нулю. Поэтому вблизи этого состояния могут наблюдаться большие флуктуации плотности вещества и самопроизвольно образующиеся и термодинамически стабильные высокодисперсные структуры — аэрозоли, пены, эмульсии (см. главу 18). Это легко детектируется экспериментально и придает большие особенности данной области существования вещества: для нее характерны наличие опалесценции, замедление установления теплового равновесия, изменение характера броуновского движения, аномалии вязкости, теплопроводности и т. п.

При приближении к критическому состоянию термодинамические свойства сосуществующих в равновесии фаз (плотность, теплоемкость и др.) изменяются постепенно, без скачка. Именно поэтому критическое состояние наблюдается лишь при равновесии изотропных фаз (аморфных, жидких и/или газообразных) или кристаллических фаз с одним типом решетки.

Из простого анализа изотермы системы пар — жидкость (рис. 11.4) видно, что в критическом состоянии давление в системе не изменяется при изотермическом изменении объема. Действительно, для температуры  $T_{кр}$  особенности состояния вещества в точке  $K$  на рисунке 11.4 описываются уравнениями (см. раздел 6.1):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{кр} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{кр} = 0.$$

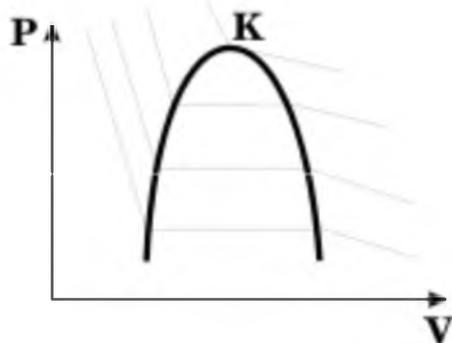


Рис. 11.4

*Изотермы системы газ — жидкость для чистых веществ, точка К — критическое состояние вещества*

Данные уравнения называются уравнениями критического состояния вещества и позволяют связывать критические параметры с параметрами уравнений, например неидеальных газов (см. разд. 6.1). Таким образом, критическому состоянию соответствует **бесконечно высокая сжимаемость вещества**, как и в фазовых переходах первого рода. Поэтому очевидно, что при обходе критической точки со стороны температур и давлений, превышающих  $T_{кр}$  и  $p_{кр}$ , у веществ должен наблюдаться максимум изотермической сжимаемости:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T.$$

Очевидно также, что при обсуждаемом «обходе» критической точки из области существования одной фазы к области существования другой теплота осуществленного фазового перехода равна нулю:  $\Delta H = 0$ . Это, а также высокую, по сравнению с жидкостью, подвижность «сверхкритической фазы» и отсутствие в такой фазе капиллярных явлений, с успехом используют в промышленности для реализации многих трудоемких и энергоемких процессов экстракций, синтеза высокопористых материалов и т. п. Примером такой технологии является получение растворимого кофе путем экстракции биологически активных компонентов зерен в сверхкритическую  $\text{CO}_2$ .

## 11.9. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

Общая теория двухфазных, двухкомпонентных систем позволяет установить связь между термодинамическими параметрами, описывающими состояние системы. Аналогичным образом может быть построена общая теория многофазных, многокомпонентных систем.

Рассмотрим две фазы:  $\alpha$  и  $\beta$ , в которых присутствуют два вещества: 1 и 2. Будем считать, что величины  $V_\Phi$ ,  $S_\Phi$ ,  $G_\Phi$  ( $\Phi$  — фаза:  $\alpha$  или  $\beta$ ) зависят только от трех переменных:  $T$ ,  $p$  и  $X_{i\Phi}$ , где  $X_{i\Phi}$  — или  $X_{1\Phi}$ , или  $X_{2\Phi}$ . При описании таких систем будем исходить из общих уравнений равновесия в интегральной —

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}, \mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} \quad (11.47)$$

и в дифференциальной форме:

$$d\mu_{1\alpha} = d\mu_{1\beta}, d\mu_{2\alpha} = d\mu_{2\beta}. \quad (11.48)$$

Так как химический потенциал представляет собой парциальную мольную величину, то из уравнений (10.30) и (11.47) следует:

$$\begin{aligned} \bar{G}_\alpha - X_{2\alpha} \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} &= \bar{G}_\beta - X_{2\beta} \frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}}, \\ \bar{G}_\alpha - (X_{2\alpha} - 1) \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} &= \bar{G}_\beta - (X_{2\beta} - 1) \frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}}, \end{aligned} \quad (11.49)$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем:

$$\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} = \frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}}. \quad (11.50)$$

При выводе соотношения (11.50) предполагалось, что зависимости  $\bar{G}_\alpha$  и  $\bar{G}_\beta$  от состава определяются только величинами  $X_{2\alpha}$  и  $X_{2\beta}$  соответственно. Если вместо  $X_{2\alpha}$  и  $X_{2\beta}$  использовать  $X_{1\alpha}$  и  $X_{1\beta}$ , то аналогичное уравнение будет иметь вид:

$$\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{1\alpha}} = \frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{1\beta}}. \quad (11.51)$$

Уравнения (11.50) и (11.51) можно записать и без указания конкретного компонента 1 или 2 в форме:

$$\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_\alpha} = \frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_\beta}, \quad (11.52)$$

или

$$\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{i\alpha}} = \frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{i\beta}} \quad (i = 1, 2). \quad (11.53)$$

Перейдем к рассмотрению дифференциальных уравнений (11.48). Для  $d\mu_{1\alpha}$  можно записать:

$$d\mu_{1\alpha} = d\left(\bar{G}_\alpha - X_{2\alpha} \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}\right) = d\bar{G}_\alpha - \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dX_{2\alpha} - X_{2\alpha} d\left(\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}\right). \quad (11.54)$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} d\bar{G}_\alpha &= \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial T} dT + \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial p} dp + \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dX_{2\alpha} = \\ &= -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dp + \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dX_{2\alpha}, \end{aligned} \quad (11.55)$$

для  $d\mu_{1\alpha}$  получаем:

$$d\mu_{1\alpha} = -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dp - X_{2\alpha} d\left(\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}\right). \quad (11.56)$$

Для  $d\mu_{1\beta}$  можно записать аналогичное выражение:

$$d\mu_{1\beta} = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dp - X_{2\beta} d\left(\frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}}\right). \quad (11.57)$$

Приравняв теперь  $d\mu_{1\alpha}$  и  $d\mu_{1\beta}$  и учитывая соотношение (11.51), находим:

$$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha)dT - (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)dp + (X_{2\beta} - X_{2\alpha})d\left(\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}\right) = 0 \quad (11.58)$$

или

$$\Delta_S H = W_{\text{раст}} - W_{\text{вак}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2 e^2}{2r} (1 - 1/\epsilon). \quad (11.59)$$

Аналогичные выражения можно записать, заменив  $X_{2\alpha}$  и  $X_{2\beta}$  на  $X_{1\alpha}$  и  $X_{1\beta}$  соответственно. Раскрывая выражение для

$$\Delta_S H = -0,721 \frac{Q^2}{r} (1 - 1/\epsilon),$$

находим:

$$\Delta_S H = -69,56 \frac{Q^2}{r} (1 - 1/\epsilon). \quad (11.60)$$

Подставляя последнее выражение в (11.58), получаем:

$$\begin{aligned} & \left[ (\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) - (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial \bar{S}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} \right] dT - \\ & - \left[ (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) - (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} \right] dp + (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha} = 0. \end{aligned} \quad (11.61)$$

Уравнение (11.61) можно записать и в общей форме:

$$\begin{aligned} & \left[ (\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) - (X_{i\beta} - X_{i\alpha}) \frac{\partial \bar{S}_\Phi}{\partial X_{i\Phi}} \right] dT - \\ & - \left[ (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) - (X_{i\beta} - X_{i\alpha}) \frac{\partial \bar{V}_\Phi}{\partial X_{i\Phi}} \right] dp + (X_{i\beta} - X_{i\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\Phi}{\partial X_{i\Phi}^2} dX_{i\alpha} = 0, \end{aligned} \quad (11.62)$$

где  $i = 1$  или  $2$ , а  $\Phi = \alpha$  или  $\beta$ . Уравнение (11.62) является наиболее общим уравнением, описывающим термодинамику двухфазных, двухкомпонентных систем. Оно носит название **уравнения Ван-дер-Ваальса**. Отметим, что в этом уравнении используются только молярные величины, относящиеся к одному молю фазы  $\alpha$  или  $\beta$ .

На практике зачастую применяют несколько иные выражения для описания двухфазных, двухкомпонентных систем, в которых использу-

ются как мольные, так и парциальные мольные величины. Из уравнений (11.48)

$$d\mu_{1\alpha} = d\mu_{1\beta}$$

получаем:

$$(\bar{S}_{i\beta} - \bar{S}_{i\alpha})dT - (\bar{V}_{i\beta} - \bar{V}_{i\alpha})dp - \left( \frac{\partial\mu_{i\beta}}{\partial X_{j\beta}} dX_{j\beta} - \frac{\partial\mu_{i\alpha}}{\partial X_{j\alpha}} dX_{j\alpha} \right) = 0, \quad (11.63)$$

где  $i, j = 1$  или  $2$ . Так как в равновесии

$$\Delta\mu_i = \mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha} = 0, \quad (11.64)$$

для величины  $\Delta\bar{S}_i = \bar{S}_{i\beta} - \bar{S}_{i\alpha}$  можно записать:

$$\Delta\bar{S}_i = (\bar{H}_{i\beta} - \bar{H}_{i\alpha}) / T = \Delta\bar{H}_i / T, \quad (11.65)$$

где  $\Delta\bar{H} = (\bar{H}_{i\beta} - \bar{H}_{i\alpha})$ .

Для определенности предположим, что в уравнении (11.63)  $j = 2$ . Тогда

$$\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial X_{2\beta}} = \frac{\partial}{\partial X_{2\beta}} \left( \bar{G}_\beta - X_{2\beta} \frac{\partial\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}} \right) = -X_{2\beta} \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}, \quad (11.66)$$

$$\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial X_{2\beta}} = \frac{\partial}{\partial X_{2\beta}} \left[ \bar{G}_\beta + (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}} \right] = (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}.$$

Аналогично

$$\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial X_{2\alpha}} = -X_{2\alpha} \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}, \quad \frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial X_{2\alpha}} = (1 - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}. \quad (11.67)$$

Подставляя уравнения (11.66) и (11.67) в выражение (11.63), получаем следующие два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\bar{H}_1}{T} dT - \Delta\bar{V}_1 dp + X_{2\beta} \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} - X_{2\alpha} \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha} &= 0, \\ \frac{\Delta\bar{H}_2}{T} dT - \Delta\bar{V}_2 dp - (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} + (1 - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha}, & \end{aligned} \quad (11.68)$$

где  $\Delta\bar{V}_i = \bar{V}_{i\beta} - \bar{V}_{i\alpha}$ .

Уравнения (11.68) широко используются при описании двухфазных, двухкомпонентных систем. Из вывода уравнений (11.62) и (11.68) следует их эквивалентность.

## 11.11. УРАВНЕНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ДВУХФАЗНЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Под уравнением фазового равновесия будем понимать зависимость какого-либо одного термодинамического параметра от другого при постоянном значении третьего. Их удобно получать из общих уравнений (11.68). Уравнения (11.68) содержат четыре параметра:  $T$ ,  $p$ ,  $X_{2\alpha}$ ,  $X_{2\beta}$ , но из этих двух уравнений всегда можно исключить один термодинамический параметр и получить одно уравнение с тремя параметрами, из которых только две величины являются независимыми в полном соответствии с правилом фаз.

Рассмотрим сначала уравнения фазового равновесия при постоянстве состава одной из фаз, например  $\alpha$ -фазы. Если  $X_{2\alpha} = \text{const}$  и, следовательно,  $dX_{2\alpha} = 0$ , то уравнения (11.68) будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \bar{H}_1}{T} dT - \Delta \bar{V}_1 dp + X_{2\beta} \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} &= 0, \\ \frac{\Delta \bar{H}_2}{T} dT - \Delta \bar{V}_2 dp - (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} &= 0. \end{aligned} \quad (11.69)$$

Выражая из первого уравнения  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta}$  и подставляя во второе,

для величины  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}}$  находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta \bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{H}_2 X_{2\beta}}{T(\Delta \bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{V}_2 X_{2\beta})}. \quad (11.70)$$

В этом уравнении величины  $X_{1\beta}$  и  $X_{2\beta}$  могут зависеть от температуры наряду с  $\Delta \bar{H}_i$  и  $\Delta \bar{V}_i$ . Выражение для величины  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{X_{2\beta}}$  легко получается из (11.70) заменой индекса  $\beta$  на  $\alpha$ . Уравнение (11.70) можно записать в более компактной форме:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{эф}}}{T \Delta \bar{V}_{\text{эф}}}, \quad (11.71)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{\text{эф}} &= \Delta \bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{H}_2 X_{2\beta}, \\ \Delta \bar{V}_{\text{эф}} &= \Delta \bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{V}_2 X_{2\beta}. \end{aligned} \quad (11.72)$$

Для конкретности здесь и в дальнейшем условимся индекс « $\beta$ » приписывать фазе с более высоким значением мольной энтропии. Например,

при рассмотрении равновесия между жидкостью и паром индекс « $\beta$ » соотнесем с паровой фазой.

Аналогичным образом при  $X_{2\alpha} = \text{const}$  находим:

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial p}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta\bar{V}_1 \Delta\bar{H}_2 - \Delta\bar{V}_2 \Delta\bar{H}_1}{(\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}, \quad (11.73)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta\bar{V}_1 \Delta\bar{H}_2 - \Delta\bar{V}_2 \Delta\bar{H}_1}{T(\Delta\bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{V}_2 X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}. \quad (11.74)$$

Если  $T = \text{const}$ , то

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta\bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{V}_2 X_{2\beta}}{(X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}, \quad (11.75)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta\bar{V}_1 X_{1\alpha} + \Delta\bar{V}_2 X_{2\alpha}}{(X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}, \quad (11.76)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_T = \frac{(\Delta\bar{V}_1 X_{1\alpha} + \Delta\bar{V}_2 X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}{(\Delta\bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{V}_2 X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}. \quad (11.77)$$

Если  $p = \text{const}$ , то

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}}{T(X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}, \quad (11.78)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta\bar{H}_1 X_{1\alpha} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\alpha}}{T(X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}, \quad (11.79)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_p = \frac{(\Delta\bar{H}_1 X_{1\alpha} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}{(\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}. \quad (11.80)$$

Необходимо отметить, что в уравнениях (11.71)–(11.80) использованы парциальные мольные величины и реальные давления. Однако мож-

но построить и иной подход к описанию кривых фазового равновесия с использованием понятий активности и стандартных мольных величин.

Ранее в разделе 9.3 были рассмотрены два подхода к определению химических потенциалов конденсированных тел. В принципе, можно использовать оба подхода. Однако более удобно применять уравнения (9.16), так как фазовые равновесия обычно исследуются в широких диапазонах концентраций, на концах которых находятся чистые вещества, для которых величины активности можно принять равными единице. Таким образом, химические потенциалы  $\mu_{i\alpha}$  и  $\mu_{i\beta}$  запишем в соответствии с (9.16). Приравняв их, получим:

$$\mu_{i\alpha}^*(T, p) + RT \ln a_{i\alpha}(T, p, X_{i\alpha}) = \mu_{i\beta}^*(T, p) + RT \ln a_{i\beta}(T, p, X_{i\beta}) \quad (11.81)$$

или

$$\frac{a_{i\beta}(T, p, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, p, X_{i\alpha})} = \exp \left[ -\frac{\Delta \bar{G}_i^*(T, p)}{RT} \right], \quad (11.82)$$

где

$$\Delta \bar{G}_i^*(T, p) = \mu_{i\beta}^*(T, p) - \mu_{i\alpha}^*(T, p). \quad (11.83)$$

Уравнение (11.82) описывает равновесие в интегральной форме. Чтобы получить из него уравнение в дифференциальном виде, возьмем дифференциал от обеих его частей, предварительно перейдя к логарифмической форме:

$$d \ln \frac{a_{i\beta}(T, p, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, p, X_{i\alpha})} = \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, p)}{RT^2} dT - \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, p)}{RT} dp, \quad (11.84)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_i^*(T, p) &= \bar{H}_{i\beta}^*(T, p) - \bar{H}_{i\alpha}^*(T, p), \\ \Delta \bar{V}_i^*(T, p) &= \bar{V}_{i\beta}^*(T, p) - \bar{V}_{i\alpha}^*(T, p). \end{aligned} \quad (11.85)$$

Напомним, что величины  $\Delta \bar{H}_i^*(T, p)$  и  $\Delta \bar{V}_i^*(T, p)$  представляют собой стандартные изменения энтальпии и объема для чистых веществ в условиях  $T = T(\text{системы})$  и  $p = p(\text{системы})$ . Поэтому они не зависят от состава.

Интегрируя выражение (11.84), получаем:

$$\begin{aligned} & \ln \left[ \frac{a_{i\beta}(T, p, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, p, X_{i\alpha})} \cdot \frac{a_{i\alpha}(T, p, X_{i\alpha} = 1)}{a_{i\beta}(T, p, X_{i\beta} = 1)} \right] = \\ &= \int_{T_i}^T \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, p)}{RT^2} dT - \int_{p_i}^p \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, p)}{RT} dp, \end{aligned} \quad (11.86)$$

где  $T_i$  и  $p_i$  — некоторые выбранные за начало отсчета температура и давление. При изучении равновесий жидкость — пар обычно в качестве температуры  $T_i$  берут ту температуру, при которой давление паров над чистой  $i$ -й жидкостью равно заданному  $p$ , а в качестве давления  $p_i$  берут давление насыщенных паров над чистой жидкостью при заданной температуре  $T$ . Величины активностей для чистых веществ обычно полагают равными единице. Таким образом, уравнение (11.86) можно записать так:

$$\ln \left[ \frac{a_{i\beta}(T, p, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, p, X_{i\alpha})} \right] = \int_{T_i}^T \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, p)}{RT^2} dT - \int_{p_i}^p \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, p)}{RT} dp. \quad (11.87)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитывать зависимости состава фаз от температуры при  $p = \text{const}$  и от давления при  $T = \text{const}$ . Отметим, что правая часть (11.87) не зависит от состава. Следовательно, и отношение активностей компонента в обеих фазах не зависит от состава. Примеры, иллюстрирующие применение этого подхода, будут приведены в следующем разделе.

## ГЛАВА 12

# ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Данная глава посвящена описанию термодинамики и ряда свойств жидких и твердых растворов. Для этого вида смесей характерна возможность сосуществования с газовой фазой, и поэтому их поведение обладает рядом специфических особенностей, что и позволяет выделить данное рассмотрение в отдельный раздел. Изложение материала проведено, в основном, на примере жидких растворов. Однако это не исключает приложения основных выводов и к твердым растворам, для которых установление равновесий осуществляется, конечно, намного медленнее, чем в жидкости из-за малой подвижности вещества в твердой фазе. Особенно важны такие приложения для твердых растворов, получаемых при затвердевании жидких расплавов, соосаждении или сокристаллизации из жидких растворов и т.д.

### 12.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Общепринята следующая классификация растворов [1] на основе представлений об избыточных термодинамических функциях:

1) идеальные растворы

$$\overline{H}^E = 0, \quad \overline{S}^E = 0, \quad \overline{V}^E = 0;$$

2) регулярные растворы

$$\overline{H}^E \neq 0, \quad \overline{S}^E = 0, \quad \overline{V}^E = 0;$$

3) атермальные растворы

$$\overline{H}^E = 0, \quad \overline{S}^E \neq 0, \quad \overline{V}^E \neq 0;$$

4) реальные растворы

$$\overline{H}^E \neq 0, \quad \overline{S}^E \neq 0, \quad \overline{V}^E \neq 0.$$

В литературе можно встретить также понятие «совершенный раствор» — это раствор, идеальный при всех концентрациях. Отметим, что для идеальных растворов не происходит изменения энтальпии при смешении растворов в любых концентрациях. Регулярные растворы состоят из веществ, молекулы которых имеют близкие размеры; атермальные — наоборот, содержат молекулы с резко различающимися размерами (например, растворы полимерных молекул и т.д.). Заметим, что в идеальном растворе, как это следует из написанных выше соотношений, размеры всех молекул одинаковы и одинаковы взаимодействия между всеми молекулами.

## 12.2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРАМИ. ЗАКОН РАУЛЯ

Рассмотрим раствор двух веществ 1 и 2, находящихся в равновесии с газовой фазой. Равновесие жидкой и газовой фаз определяется равенством химических потенциалов обоих веществ в обеих фазах — жидкой (ж) и паровой (п):

$$\mu_{i\text{ж}} = \mu_{i\text{п}}, \quad (i = 1, 2). \quad (12.1)$$

Поэтому в общем случае неидеального раствора можно записать

$$\mu_{i\text{ж}}^* + \ln a_{i\text{ж}} = \mu_{i\text{п}}^{\circ} + RT \ln f_i \quad (12.2)$$

и

$$f_i = a_{i\text{ж}} \exp[-(\mu_{i\text{п}}^{\circ} - \mu_{i\text{ж}}^*) / RT]. \quad (12.3)$$

Соотношение (12.3) должно выполняться и для чистого  $i$ -го компонента, для которого

$$f_i = f_{i0}, \quad a_{i\text{ж}} = 1. \quad (12.4)$$

Это позволяет определить величину  $\exp[-(\mu_{i\text{п}}^{\circ} - \mu_{i\text{ж}}^*) / RT]$ :

$$\exp[-(\mu_{i\text{п}}^{\circ} - \mu_{i\text{ж}}^*) / RT] = f_{i0}. \quad (12.5)$$

Следовательно, значение летучести  $i$ -го компонента над раствором определяет соотношение

$$f_i = f_{i0} a_i. \quad (12.6)$$

Введя коэффициенты летучести и активности, получаем

$$p_i \gamma_{i\text{п}} = p_{i0} \gamma_{i\text{п}0} X_i \gamma_{i\text{ж}}, \quad (12.7)$$

где  $\gamma_{i\text{п}}$  и  $\gamma_{i\text{ж}}$  характеризуют коэффициенты летучести и активности  $i$ -го компонента в паровой и в жидкой фазах соответственно. Величина  $p_{i0}$  характеризует давление паров над чистой жидкостью. Отсюда

$$p_i = p_{i0} \gamma_{i\text{п}0} X_i \gamma_{i\text{ж}} / \gamma_{i\text{п}}. \quad (12.8)$$

Если газовая фаза идеальна, то

$$\gamma_{i\text{п}} = \gamma_{i\text{п}0} = 1 \quad (12.9)$$

и

$$p_i = p_{i0} X_i \gamma_{i\text{ж}}. \quad (12.10)$$

Если обе фазы идеальны, то

$$p_i = p_{i0} X_i. \quad (12.11)$$

Величина  $p_{i0}$  зависит в принципе от суммарного внешнего давления, но этой зависимостью очень часто можно пренебречь. Следовательно, в идеальных системах парциальное давление  $i$ -го компонента в насыщенном паре над конденсированной смесью пропорционально его молярной доле в конденсированной фазе. Эта формулировка определяет закон Рауля. Полное давление равно сумме парциальных давлений всех компонентов:

$$p = \sum_i p_i . \quad (12.12)$$

Существует и частная формулировка закона Рауля для случая, когда одно из веществ является нелетучим. В этой ситуации полное давление пара в системе определяется только давлением пара растворителя, которое зависит от его мольной доли в соответствии с (12.11). Считая, что мольная доля растворителя в жидкой фазе равна  $X_2$ , можно записать:

$$p = p_{i0} X_2 \quad (12.13)$$

или

$$(p_{i0} - p)/p_{i0} = 1 - X_2 = X_1, \quad (12.14)$$

где  $X_1$  — мольная доля нелетучего компонента в жидкой фазе. Таким образом, относительное уменьшение давления пара над жидкостью равно мольной доле нелетучего компонента. Это вторая формулировка закона Рауля, имеющая более частное значение.

Закон Рауля в широком диапазоне концентраций хорошо выполняется только для молекул с близкими структурами, например, смеси бензола и толуола.

### 12.3. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В ЖИДКОСТИ. ЗАКОН ГЕНРИ

Рассмотрим процесс растворения газа в жидкости. В равновесии для растворяемого газа выполняется равенство

$$\mu(\text{в газовой фазе}) = \mu(\text{в жидкой фазе}). \quad (12.15)$$

Химический потенциал растворяемого газа в рассматриваемых фазах равен

$$\mu_{\text{г}} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln f, \quad \mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^{\circ} + RT \ln a, \quad (12.16)$$

где  $a$  — активность растворенного газа в жидкости. Приравнявая химические потенциалы, получаем

$$\mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln f = \mu_{\text{ж}}^{\circ} + RT \ln a. \quad (12.17)$$

Отсюда

$$a = K_{\text{г}} f. \quad (12.18)$$

Параметр  $K_{\text{г}}$  называют константой Генри:

$$K_{\text{г}} = \exp[-(\mu_{\text{ж}}^{\circ} - \mu_{\text{г}}^{\circ}) / RT]. \quad (12.19)$$

Выражение (12.18) представляет собой закон Генри.

В идеальной системе концентрация растворенного газа в конденсированной фазе пропорциональна парциальному давлению газа над раствором. Действительно, в этом случае

$$a = X \text{ и } f = p. \quad (12.20)$$

Тогда

$$X = K_{\text{г}} p, \quad (12.21)$$

где  $X$  — мольная доля газа в жидкости,  $p$  — парциальное давление растворенного газа над жидкостью. Выражение (12.21) применимо и к реальным растворам, но при малых парциальных давлениях растворяющегося газа, когда отличием коэффициента активности от единицы для растворенного газа можно пренебречь.

Зачастую закон Генри записывают также следующим образом:

$$C = K_p p, \quad (12.22)$$

где  $C$  — концентрация газа в жидкости, например, в единицах моль/л.

Следует отметить особенности использования величины  $\mu_{\text{ж}}^{\circ}$  в (12.17). Коэффициент активности растворенного вещества стремится к единице при малых концентрациях этого вещества, что позволяет определить величину  $\mu_{\text{ж}}^{\circ}$  непосредственно из (12.17) и (12.18) так:

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln(p / X) \Big|_{X \rightarrow 0} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln(1 / K_p). \quad (12.23)$$

Величина  $RT \ln(1 / K_p)$  описывает изменение функции Гиббса одного моля растворимого газообразного вещества при переходе из газовой фазы в жидкую фазу.

В качестве примера раствора газа приведем растворение диоксида углерода в воде. Растворы диоксида углерода в воде имеют разнообразное применение и представляют интерес с экологической точки зрения. С другой стороны, эти растворы отличаются некоторыми специфическими особенностями. Поэтому им будет посвящено специальное рассмотрение.

### 12.3.1. Раствор диоксида углерода в воде

Молекулы диоксида углерода находятся в воде в форме четырех частиц: молекулярная форма  $\text{CO}_{2, \text{aq}}$  (аналогично растворенному молекулярному азоту), в форме соединения с водой —  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , и двух форм, возникающих в результате диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Известно, что угольная кислота — слабая. При достаточно низких pH ( $\text{pH} < 4$ ) только небольшая часть диоксида углерода находится в виде  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а остальная часть в виде  $\text{CO}_{2, \text{aq}}$ . Обе частицы находятся в равновесии



с константой равновесия  $K_0$

$$K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2, \text{aq}}]}. \quad (12.25)$$

Константа скорости прямой реакции в уравнении (12.24) при 298 К близка к величине  $0,03 \text{ с}^{-1}$  [2]. Константа скорости этой реакции записывается в мономолекулярном виде, т.к. концентрация воды постоянна. Константа скорости обратной реакции около  $20 \text{ с}^{-1}$ . Константа равновесия  $K_0$  согласно [2] равна  $1,5 \cdot 10^{-3}$ . Термодинамические параметры этого равновесия, найденные из кинетических исследований, приведены, например, в [3]:  $\Delta_r G^{\circ} = 14,77 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_r H^{\circ} = 4,73 \text{ кДж/моль}$ ,  $K_0 = 2,58 \cdot 10^{-3}$ .

Следовательно, в водном растворе в форме  $\text{CO}_{2, aq}$  находится около 99,7 %, а в форме  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — только около 0,3 %.

В связи с тем, что различать в водном растворе формы  $\text{CO}_{2, aq}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  затруднительно, было принято, что в равновесии с  $\text{CO}_2$  в газовой фазе находится соединение  $\text{H}_2\text{CO}_{3, \text{эфф}}$ , концентрация которого равна сумме реальных концентраций  $\text{CO}_{2, aq}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (при любых рН), т. е.

$$[\text{CO}_{2, aq}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_{3, \text{эфф}}]. \quad (12.26)$$

Учитывая уравнения (12.25) и (12.26), можно написать

$$[\text{H}_2\text{CO}_{3, \text{эфф}}] = [\text{H}_2\text{CO}_3](1 + 1/K_0). \quad (12.27)$$

Растворимость описываем константой Генри в предположении идеальности  $\text{CO}_{2, \text{газ}}$ :

$$K_\Gamma = [\text{H}_2\text{CO}_{3, \text{эфф}}]/p(\text{CO}_{2, \text{газ}}), \quad (12.28)$$

где  $[\text{H}_2\text{CO}_{3, \text{эфф}}]$  выражена в моль/л,  $p(\text{CO}_{2, \text{газ}})$  в барах. Для 298,15 К величина  $K_\Gamma = 3,4 \cdot 10^{-2}$  моль/(л·бар) [4]. Исходя из значения величины константы  $K_\Gamma$ , находим изменение функции Гиббса в реакции растворения



равным 8,35 кДж/моль (табл. 12.1):

Таблица 12.1

Константы растворения и диссоциации  $\text{CO}_2$  в воде при 25°C

Реакция	Обозначение константы	Величина константы [5]	$\Delta_f H^\circ$ [3], кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$ [3], кДж/моль
$\text{CO}_{2, \text{газ}} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_\Gamma$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	-19,882	8,382
$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1$	$4,47 \cdot 10^{-7}$	12,470	36,780
$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2$	$4,68 \cdot 10^{-11}$	63,810	59,059

Так как доля формы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в  $\text{H}_2\text{CO}_{3, \text{эфф}}$  мала, то без больших ошибок можно принять, что при растворении происходит образование преимущественно  $\text{CO}_{2, aq}$ . Это позволяет найти  $\Delta_f G^\circ(\text{CO}_{2, aq})$  (табл. 12.2)

$$\Delta_f G^\circ(\text{CO}_{2, aq}) \approx \Delta_f G^\circ(\text{CO}_{2, \text{газ}}) + RT \ln K_\Gamma = -386 \text{ кДж/моль.}$$

Далее необходимо найти термодинамические параметры формы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Значение  $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3)$  следует рассчитывать с учетом изменения  $\Delta G$  в реакции (12.24). Однако в связи с тем, что термодинамические параметры этой реакции были известны с недостаточной точностью, было условно принято [4], что константа равновесия реакции (12.24) равна единице, т. е. для нее  $\Delta_f H^\circ = \Delta_f G^\circ = 0$  кДж/моль. В этом случае

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f G^\circ(\text{CO}_{2, aq}) = -623,1 \text{ кДж/моль,}$$

которое приведено в табл. 12.2. Отметим, что принятое допущение не сказывается на термодинамическом описании реакции диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Таблица 12.2

**Стандартные термодинамические параметры частиц,  
возникающих при растворении диоксида углерода в воде**

Молекула	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль
$H_2O_{\text{жид}}$	-285,8[4]	-237,1 [4]
$CO_{2,\text{газ}}$	-393,5 [4]	-394,4 [4]
$CO_{2,\text{аг}}$	-413,80	-386,00
$H_2CO_3$	-699,2	-623,1
$HCO_3^-$	-686,7	-586,3
$CO_3^{2-}$	-622,9	-527,3

Диссоциация  $H_2CO_3$  по первой ступени описывается уравнениями

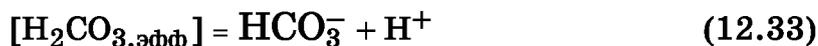


$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]}. \quad (12.31)$$

Выражая  $[H_2CO_3]$  из (12.27) через  $[H_2CO_{3,\text{эфф}}]$ , получаем

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_{3,\text{эфф}}]} \cdot (1 + 1 / K_0). \quad (12.32)$$

Из (12.32) следует, что диссоциацию  $H_2CO_3$  можно описать в эффективном виде



с эффективной константой равновесия

$$K_{1,\text{эфф}} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_{3,\text{эфф}}]} = K_1 / (1 + 1 / K_0). \quad (12.34)$$

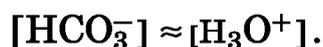
Учитывая, что  $K_0 \ll 1$ , можно написать

$$K_{1,\text{эфф}} \approx K_1 \cdot K_0. \quad (12.35)$$

Таким образом, можно считать, что диоксид углерода растворяется в воде с образованием молекул  $H_2CO_{3,\text{эфф}}$ , которые и подвергаются диссоциации. В дальнейшем вместо  $H_2CO_{3,\text{эфф}}$  будем использовать обозначение  $H_2CO_3$ , а константу равновесия  $K_{1,\text{эфф}}$  заменим на  $K_1$ .

Уравнения и константы, описывающие растворение и диссоциацию диоксида углерода в воде, приведены в табл. 12.1. Они относятся к температуре 25 °С.

При растворении диоксида углерода в чистой воде кислотной диссоциацией воды можно пренебречь. Концентрация  $CO_3^{2-}$  пренебрежимо мала. В такой ситуации



Рассматривая диссоциацию  $H_2CO_3$  по первой ступени, получаем, что при  $p(CO_{2,\text{газ}}) \approx 4 \cdot 10^{-4}$  бар (современное парциальное давление диоксида углерода в атмосфере Земли) концентрация протонов в воде составляет

$$[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \sqrt{K_1 K_{\Gamma} p(\text{CO}_{2,\text{газ}})} \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ М},$$

что приводит к рН поверхностных вод около 5,6. Зависимость долевого состава различных форм от рН диоксида углерода в водных растворах приведена на рисунке 12.1.

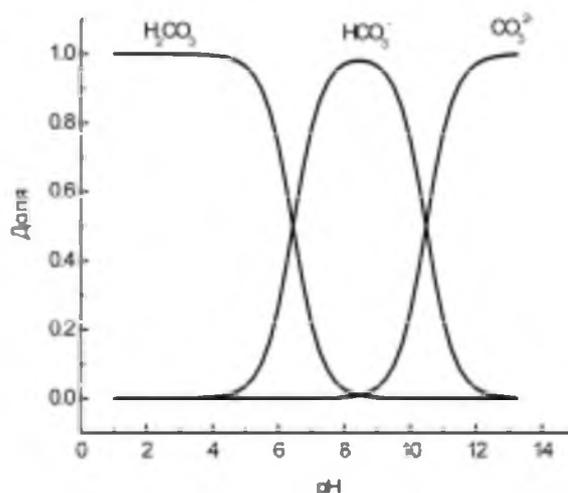


Рис.12.1

Долевой состав различных форм диоксида углерода в водном растворе в зависимости от рН.

Полная растворимость ( $S$ ) диоксида углерода зависит от рН и описывается уравнением

$$\begin{aligned} S &= [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \\ &= K_{\text{H}} \cdot p(\text{CO}_{2,\text{газ}}) \left\{ 1 + K_1 / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (12.36)$$

С увеличением рН полное количество растворенного диоксида углерода резко возрастает.

Рассмотренный пример показывает, что при анализе сложных равновесий в растворах вместо реальных частиц растворенного вещества можно использовать другие частицы, но находящиеся в равновесии друг с другом. Данная ситуация напоминает ситуацию с системами, включающими изомеры рассматриваемых веществ (см. раздел 4.9).

## 12.4. ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В очень разбавленных растворах исчезает взаимодействие между молекулами растворенного вещества (но, естественно, не между молекулами растворителя и растворенного компонента). Поэтому можно полагать, что все растворы при сильном разбавлении становятся идеальными по отношению к растворенному соединению.

Интересно установить характер зависимостей термодинамических величин от молярной доли компонента, присутствующего в системе в малом количестве ( $X_2$ ). Для этого воспользуемся уравнением

$$\frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} / \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} = -X_2 / X_1, \quad (12.37)$$

где  $\bar{\Phi}_1$  и  $\bar{\Phi}_2$  — любые парциальные молярные величины. Видно, что при  $X_2 \rightarrow 0$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} / \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \rightarrow 0. \quad (12.38)$$

Для выполнения последнего соотношения необходимо

$$\left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow 0 \text{ и } \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \neq 0 \quad (12.39)$$

или

$$\left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \text{const} \text{ и } \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \infty. \quad (12.40)$$

Рассмотрим, какие термодинамические величины удовлетворяют соотношениям (12.39), и какие (12.40). Для этого обратимся к идеальным двухкомпонентным системам.

Величины парциальных функций Гиббса определяются соотношениями

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln(1 - X_2), \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln X_2. \quad (12.41)$$

Дифференцируя оба уравнения по  $X_2$  и устремляя к пределу при  $X_2 \rightarrow 0$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial X_2} &= -RT / (1 - X_2) \Big|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow -RT, \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial X_2} &= RT / X_2 \Big|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (12.42)$$

Так как  $\mu_i$  представляют собой  $\bar{G}_i$ , то величины  $\mu_1$  и  $\mu_2$  подчиняются соотношению (12.40). При малых значениях  $X_2$  для  $\mu_1$  и  $\mu_2$  будем иметь

$$\mu_1 \approx \mu_1^* - RTX_2, \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln X_2. \quad (12.43)$$

Рассмотрим энтропию:

$$\begin{aligned}\bar{S}_1 &= -\frac{\partial\mu_1}{\partial T} = \bar{S}_1^* - R\ln(1 - X_2)|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \bar{S}_1^*, \\ \bar{S}_2 &= -\frac{\partial\mu_2}{\partial T} = \bar{S}_2^* - R\ln X_2|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \infty,\end{aligned}\tag{12.44}$$

где  $\bar{S}_1^*$  и  $\bar{S}_2^*$  — энтропии чистых жидкостей. Следовательно, энтропия также относится к случаю, описываемому уравнениями (12.40). При малых значениях  $X_2$

$$\begin{aligned}\bar{S}_1 &\approx \bar{S}_1^* + RX_2, \\ \bar{S}_2 &\approx \bar{S}_2^* - R\ln X_2.\end{aligned}\tag{12.45}$$

Реально, как показывают эксперименты, растворы неэлектролитов можно считать идеальными, если  $X_2 \leq 0,01$ , а в случае изотоп-замещенных молекул практически при любом значении  $X_2$ . Что касается растворов электролитов в воде (гл. 14), то для них условия идеальности выполнены лишь при  $X_2 \leq 10^{-6}$ .

В случае, когда  $\Phi$  — это энтальпия, (12.37) неприменимо к идеальным растворам, т.к. величины  $\bar{H}_1$  и  $\bar{H}_2$  не зависят от  $X_2$ . В неидеальных системах величина  $\bar{H}_2|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \bar{H}_{2,\infty}$  — энтальпии растворения при бесконечном разбавлении. Величина  $\bar{H}_1|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow 0$ , т.к. малые добавки второго компонента не сказываются на величине  $\bar{H}_1$ . Следовательно, энтальпия удовлетворяет соотношениям (12.39). Аналогичным образом можно рассмотреть и другие парциальные мольные величины.

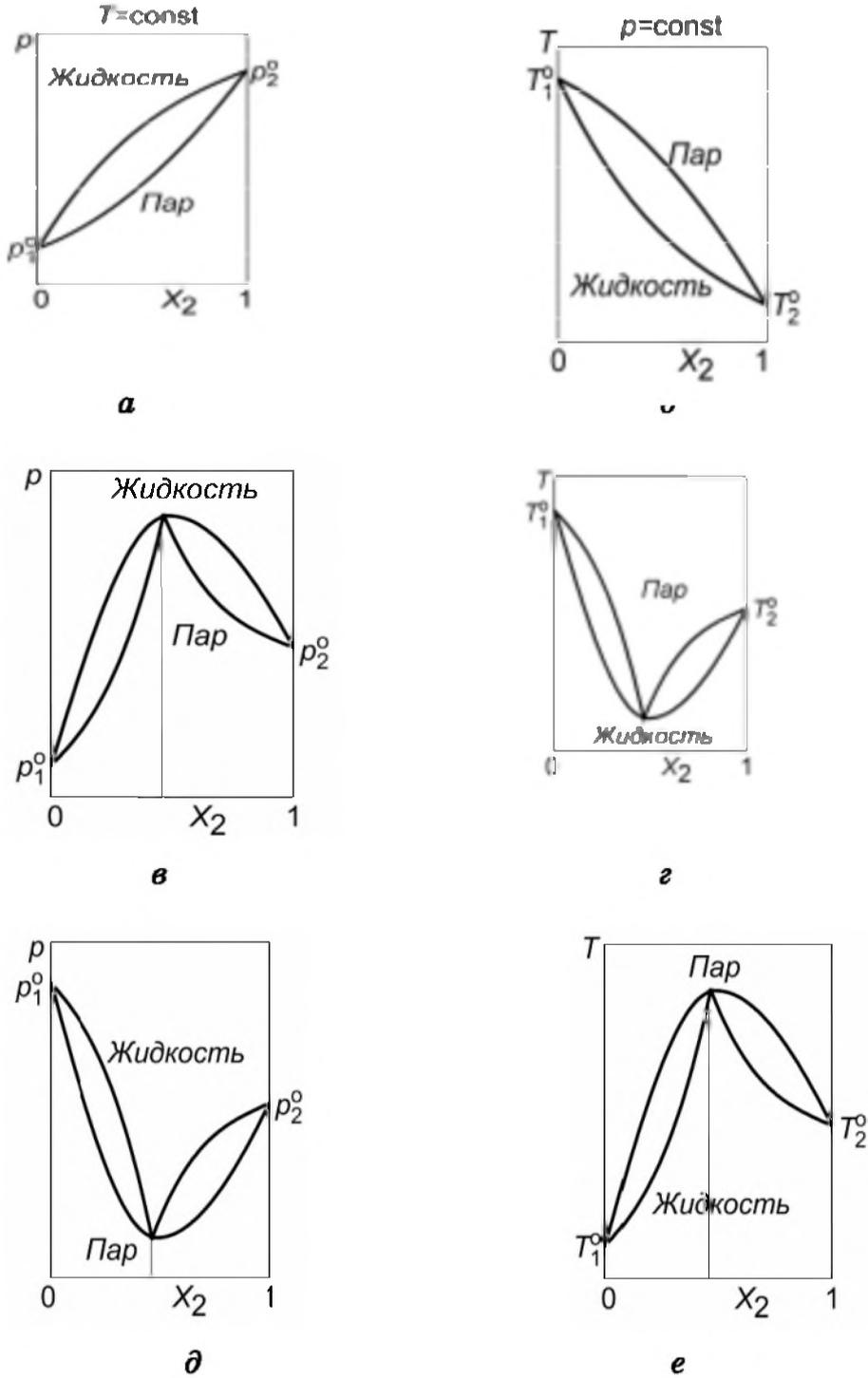
## 12.5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ЖИДКИМ РАСТВОРОМ. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР. ПОЛНАЯ СМЕШИВАЕМОСТЬ В ОБЕИХ ФАЗАХ. ПРАВИЛА ГИББСА — КОНОВАЛОВА

Для наглядного отображения свойств жидкости и пара в бинарных смесях обычно строят диаграммы трех типов (рис. 12.2):

- 1) равновесное давление пара — состав при  $T = \text{const}$  (рис. 12.1, а, в, д);
- 2) равновесная температура — состав при  $p = \text{const}$  (рис. 12.1, б, г, е);

Необходимо отметить, что координату  $X_2$  обычно приписывают веществу с более высоким давлением насыщенного пара или с более низкой температурой кипения. Для этих диаграмм вдоль оси абсцисс откладывают одновременно мольную долю второго вещества в паре —  $X_{2п}$  и в жидкости —  $X_{2ж}$ . На диаграммах давление — состав кривая жидкости  $p(X_{2ж})$  описывает зависимость равновесного давления пара от состава

жидкости при фиксированной температуре всей системы, а кривая пара  $p(X_{2n})$  описывает зависимость равновесного давления пара от состава паровой фазы при той же фиксированной температуре. Кривая жидкости лежит выше кривой пара.



**Рис.12.2**

*Виды фазовых диаграмм жидкость — пар для двухкомпонентных смесей*

На диаграммах температура — состав кривая пара  $T(X_{2п})$  описывает зависимость равновесной температуры от состава пара при фиксированном давлении пара, а кривая жидкости  $T(X_{2ж})$  описывает зависимость равновесной температуры системы от состава жидкой фазы при том же постоянном значении давления пара. В этом случае кривая пара проходит выше кривой жидкости.

Построение фазовых диаграмм двухкомпонентных жидких растворов предполагает нахождение кривых фазового равновесия жидкость — пар. Для описания фазовых диаграмм температура — состав и давление — состав двухкомпонентных жидких растворов удобно использовать (11.86), которая в явной форме включает в себя коэффициенты активности. Как и ранее, будем считать, что индекс «β» относится к паровой фазе (п), а «α» — к жидкой (ж). Найдем зависимости  $T(X_{2п})$  и  $T(X_{2ж})$  при  $p = \text{const}$ , а также  $p(X_{2п})$  и  $p(X_{2ж})$  при  $T = \text{const}$ .

Рассмотрим случай с  $p = \text{const}$ . Тогда (11.86) будет иметь вид

$$\ln \left[ \frac{X_{iп} \gamma_{iп}}{X_{iж} \gamma_{iж}} \right] = \int_{T_i}^T \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, p)}{RT^2} dT. \quad (12.46)$$

Полагая в (12.46)  $i = 1$  или  $2$ , находим

$$\begin{aligned} \frac{(1 - X_{2п}) \gamma_{1п}}{(1 - X_{2ж}) \gamma_{1ж}} &= \exp[\varphi_1(T)], \\ \frac{X_{2п} \gamma_{2п}}{X_{2ж} \gamma_{2ж}} &= \exp[\varphi_2(T)], \end{aligned} \quad (12.47)$$

где

$$\varphi_1(T) = \int_{T_1}^T \frac{\Delta \bar{H}_1^*(T, p)}{RT^2} dT, \quad \varphi_2(T) = \int_{T_2}^T \frac{\Delta \bar{H}_2^*(T, p)}{RT^2} dT, \quad (12.48)$$

$T_1$  и  $T_2$  — температуры, при которых давление насыщенных паров над обеими чистыми жидкостями равно заданной величине  $p$ .

Если величины  $\gamma$  известны при различных температурах и давлениях, то уравнениям (12.47) удобно преобразовать к форме:

$$\begin{aligned} X_{2п}(T) &= F_2(1 - F_1)/(F_2 - F_1), \\ X_{2ж}(T) &= (1 - F_1)/(F_2 - F_1), \end{aligned} \quad (12.49)$$

где

$$F_1 = (\gamma_{1ж}/\gamma_{1п}) \exp[\varphi_1(T)], \quad F_2 = (\gamma_{2ж}/\gamma_{2п}) \exp[\varphi_2(T)].$$

Разрешая уравнения (12.49) относительно  $T$ , можно построить кривые жидкости и пара.

Рассмотрим случай  $T = \text{const}$ . Тогда из (11.86) получим

$$\ln \left[ \frac{X_{i\Pi} \gamma_{i\Pi}}{X_{iЖ} \gamma_{iЖ}} \right] = - \int_{p_{i0}}^p \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, p)}{RT} dp, \quad (12.50)$$

где  $p_{i0}$  — давление паров над  $i$ -й чистой жидкостью, а  $p$  — полное давление насыщенных паров над смесью.

Из (12.50) находим

$$\frac{X_{i\Pi}}{X_{iЖ}} = \frac{\gamma_{iЖ}}{\gamma_{i\Pi}} \exp[\lambda_i(p)], \quad (12.51)$$

где введено обозначение

$$\lambda_i(p) = - \int_{p_{i0}}^p \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, p)}{RT} dp. \quad (12.52)$$

Если зависимости  $\gamma_{i\alpha}$  и  $\gamma_{i\beta}$  от  $T$  и  $p$  известны, то можно написать следующую систему уравнений:

$$\frac{(1 - X_{2\Pi})\gamma_{1\Pi}}{(1 - X_{2Ж})\gamma_{1Ж}} = \exp[\lambda_1(p)], \quad \frac{X_{2\Pi}\gamma_{2\Pi}}{X_{2Ж}\gamma_{2Ж}} = \exp[\lambda_2(p)]. \quad (12.53)$$

Отсюда получаем уравнения для  $X_{2\Pi}$  и  $X_{2Ж}$ :

$$X_{2\Pi}(p) = L_2(1 - L_1)/(L_2 - L_1), \quad X_{2Ж}(p) = (1 - L_1)/(L_2 - L_1), \quad (12.54)$$

где

$$L_1 = (\gamma_{1Ж}/\gamma_{1\Pi}) \exp[\lambda_1(p)], \quad L_2 = (\gamma_{2Ж}/\gamma_{2\Pi}) \exp[\lambda_2(p)]. \quad (12.55)$$

Если паровая фаза идеальна и мольным объемом жидкой фазы можно пренебречь, то

$$L_1 = \gamma_{1Ж} p_{10}/p, \quad L_2 = \gamma_{2Ж} p_{20}/p. \quad (12.56)$$

Подставляя (12.56) в (12.54), получаем

$$X_{2\Pi} = \gamma_{2Ж} \frac{p_{20}(p - \gamma_{1Ж} p_{10})}{p(\gamma_{2Ж} p_{20} - \gamma_{1Ж} p_{10})}, \quad X_{2Ж} = \gamma_{2Ж} \frac{p - \gamma_{1Ж} p_{10}}{\gamma_{2Ж} p_{20} - \gamma_{1Ж} p_{10}}. \quad (12.57)$$

Из выражений (12.57) следуют уравнения для кривой пара

$$p = \frac{\gamma_{1Ж} \gamma_{2Ж} p_{10} p_{20}}{\gamma_{2Ж} p_{20} - X_{2\Pi} (\gamma_{2Ж} p_{20} - \gamma_{1Ж} p_{10})} \quad (12.58)$$

и жидкости

$$p = \gamma_{1Ж} p_{10} + X_{2Ж} (\gamma_{2Ж} p_{20} - \gamma_{1Ж} p_{10}). \quad (12.59)$$

Если жидкая фаза также идеальна, то

$$X_{2\Pi} = \frac{p_{20}(p - p_{10})}{p(p_{20} - p_{10})}, \quad X_{2Ж} = \frac{p - p_{10}}{p_{20} - p_{10}}. \quad (12.60)$$

Из уравнений (12.60) получаем выражения для кривых пара

$$p = \frac{p_{10} p_{20}}{p_{20} - X_{2П}(p_{20} - p_{10})} \quad (12.61)$$

и жидкости

$$p = p_{10} + X_{2ж}(p_{20} - p_{10}). \quad (12.62)$$

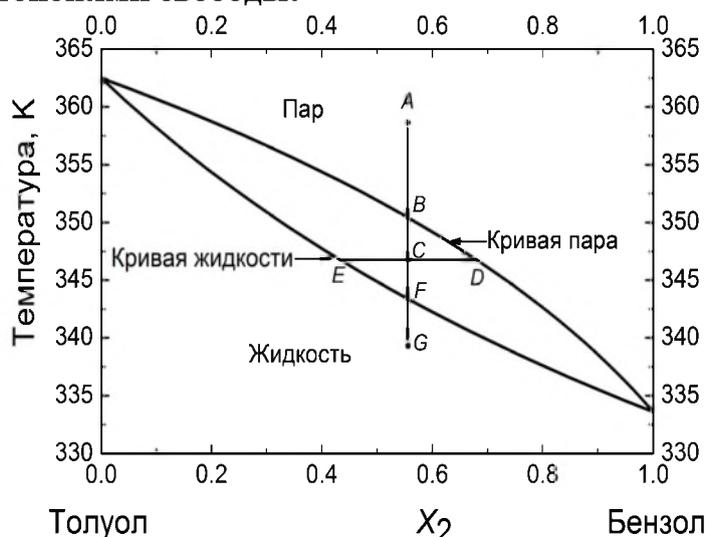
Уравнения (12.61) и (12.62) позволяют установить связь между  $X_{2П}$  и  $X_{2ж}$  при  $T = \text{const}$ :

$$X_{2П} = \frac{X_{2ж} p_{20}}{p_{10} + X_{2ж}(p_{20} - p_{10})}. \quad (12.63)$$

Уравнения (12.57) и (12.63) легко получаются и исходя из закона Рауля, записанного в виде (12.11).

Рассмотрим более подробно свойства фазовых диаграмм жидких бинарных растворов, которые могут неограниченно смешиваться при любых молярных соотношениях. В качестве примера на рисунке 12.3 приведена диаграмма температура — состав для системы толуол — бензол при фиксированном давлении  $53,3 \cdot 10^3$  Па (400 торр). Кривые фазового равновесия построены по формулам (12.48) в предположении идеальности системы. Эти кривые очень близки к экспериментальным. Видно, что обе кривые образуют фигуру, называемую «линзой» («сигарой» или «рыбкой»).

Если фигуративная точка расположена над кривой пара, например точка А на рисунке 12.3, то система находится только в парообразном состоянии. В соответствии с правилом фаз у нее три независимых степени свободы, например,  $p$ ,  $T$  и  $X_2$ . Ниже кривой жидкости (точка G) система находится только в жидком состоянии. В этом случае она обладает также тремя степенями свободы.



**Рис. 12.3**

Диаграмма состояния температура — состав для системы толуол — бензол ( $p = 0,53$  бар)

Представляет интерес область фигуративных точек, заключенная между кривыми жидкости и пара. Для описания этой области рассмотрим последовательное охлаждение исходной газообразной системы, состояние которой изначально описывается точкой  $A$ . По мере охлаждения системы изображающая точка двигается сначала вертикально вниз до пересечения с кривой пара — точка  $B$ .

В этой точке система становится двухфазной, хотя количество жидкой фазы пока близко к нулю. Последующее понижение температуры, например до величины в точке  $C$ , происходит в двухфазной области. Здесь система имеет две термодинамические степени свободы. Изображающая точка  $C$  не отражает сама по себе состояние системы.

Чтобы найти состав каждой фазы при данной температуре, через точку  $C$  проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с границами области в точках  $E$  и  $D$ . Состав пара соответствует величине абсциссы  $X_2(D)$ , а жидкости —  $X_2(E)$ . Отрезок  $ED$ , представляющий собой часть прямой, проведенной параллельно оси абсцисс через фигуративную точку до пересечения с ближайшими линиями кривых фазового равновесия, ограничивающими область с фигуративной точкой, называют **нодой (или коннодой)**. Величина абсциссы в точках  $E$  и  $D$  соответствует составу жидкой (точка  $E$ ) и газовой (точка  $D$ ) фаз. Фигуративная точка, характеризующая газовую фазу, движется вдоль кривой пара, а фигуративная точка жидкой фазы движется вдоль кривой жидкости.

Пользуясь диаграммой, наряду с составом отдельных фаз для точки  $C$  можно определить и относительное количество каждой из фаз.

Предположим, что количество вещества в исходной газообразной системе (точка  $A$ ) равно одному молю. Тогда количество второго компонента равно  $X_2(A)$  или, что то же самое,  $X_2(C)$ , где  $X_2(C)$  — значение абсциссы в точке  $C$ . При охлаждении системы до температуры, соответствующей точке  $C$ , количество газовой фазы будет равно некоторой величине, которую обозначим через  $n_{\text{г}}$ , а ее состав будет определяться величиной абсциссы в точке  $D$ . Количество жидкой фазы обозначим через  $n_{\text{ж}}$ , а ее состав будет определяться величиной абсциссы в точке  $E$ . Учитывая, что общее количество молей вещества в обеих фазах равно единице и что количество второго компонента в обеих фазах равно  $X_2(C)$ , получаем следующую систему уравнений:

$$n_{\text{г}} + n_{\text{ж}} = 1, \quad (12.64)$$

$$X_2(D) \cdot n_{\text{г}} + X_2(E) \cdot n_{\text{ж}} = X_2(C). \quad (12.65)$$

Из этой системы легко найти, что

$$\frac{n_{\text{г}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{X_2(C) - X_2(E)}{X_2(D) - X_2(C)}. \quad (12.66)$$

Полученная формула отражает **правило рычага**: отношение количеств газовой и жидкой фаз обратно пропорционально отношению длин отрезков, на которые изображающая точка  $C$  делит ноду  $ED$ .

Правило рычага применимо не только к рассмотренной диаграмме, но и вообще к диаграммам самых различных типов, в которых имеются кривые фазового равновесия, выделяющие двухфазные области.

Перейдем к рассмотрению диаграмм давление — состав для бинарных жидких растворов. В качестве примера на рисунке 12.4 изображена рассчитанная фазовая диаграмма той же системы толуол — бензол в предположении идеальности системы и при фиксированной температуре, равной 41 °С. Из рисунка видно, что даже в случае идеальных растворов состав газовой фазы может не совпадать с составом жидкой фазы. Составы обеих фаз совпадают только тогда, когда в идеальной системе

$$p_{10} = p_{20}$$

Моделью идеального раствора может служить жидкая или твердая смесь молекул, близких по составу и строению, например, смесь  $C_6H_6$  с  $C_6H_5D$  и т.п. На практике идеальные растворы встречаются редко.

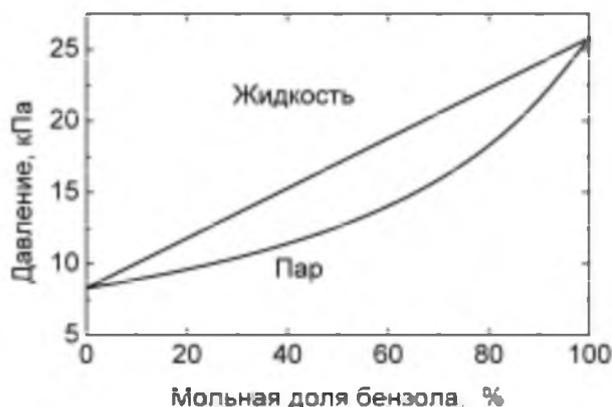


Рис. 12.4

Диаграмма состояния давление — состав для системы толуол — бензол при температуре 41 °С

Изложенная теория фазовых диаграмм для двухкомпонентных растворов достаточно удобна на практике, если известны зависимости коэффициентов активности от состава, температуры и давления. Если эта информация отсутствует, то необходимо использовать общую теорию двухфазных систем. Для изучения поведения полного давления неидеальных растворов можно воспользоваться уравнением (10.69).

Величина  $\bar{G}_\alpha$  в соответствии с уравнением (10.68) для идеальной смеси равна

$$\bar{G}_\alpha = (1 - X_{2\alpha})\mu_1^* + X_{2\alpha}\mu_2^* + RT[(1 - X_{2\alpha})\ln(1 - X_{2\alpha}) + X_{2\alpha}\ln X_{2\alpha}] \quad (12.67)$$

откуда для  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}$  получаем

$$\frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} = \frac{RT}{X_{1\alpha} X_{2\alpha}}. \quad (12.68)$$

Считая, что газовая фаза идеальна, для величины  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} = \frac{\partial^2 \bar{G}_\Pi}{\partial X_{2\Pi}^2}$  в соответствии с (12.68) получаем

$$\frac{\partial^2 \bar{G}_\Pi}{\partial X_{2\Pi}^2} = \frac{RT}{X_{1\Pi} X_{2\Pi}}. \quad (12.69)$$

Величины  $\Delta \bar{V}_i$  при пренебрежении объемом жидкой фазы равны

$$\Delta \bar{V}_i = RT/p \quad (i = 1, 2). \quad (12.70)$$

Подставляя (12.69) и (12.70) в (11.40), получаем

$$\left( \frac{dp}{dX_{2\Pi}} \right)_T = p \frac{X_{2\Pi} - X_{2ж}}{X_{2\Pi}(1 - X_{2\Pi})}, \quad (12.71)$$

или

$$\left( \frac{d \ln p}{dX_{2\Pi}} \right)_T = \frac{X_{2\Pi} - X_{2ж}}{X_{2\Pi}(1 - X_{2\Pi})}. \quad (12.72)$$

Последнюю формулу зачастую используют при анализе поведения реальных растворов.

Диаграммы, приведенные на рисунке 12.2 и 12.3, представляют собой наиболее простые типы фазовых диаграмм двухкомпонентных растворов. Для неидеальных систем с компонентами, неограниченно смешивающимися в жидкой фазе, часто наблюдают диаграммы с максимумами или с минимумами, примеры которых приведены на рисунке 12.1.

Поведение систем, описываемых диаграммами, изображенными на рисунке 12.1–12.3, подчиняется ряду закономерностей, называемых правилами Гиббса–Коновалова.

**Первое правило Гиббса–Коновалова гласит: в равновесии пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к смеси вызывает понижение температуры кипения.**

Действительно, рассмотрим, например, диаграмму на рисунке 12.2. В ситуации, изображаемой точкой *C*, система двухфазна, и пар обогащен по сравнению с жидкостью вторым компонентом с меньшей температурой кипения. Прибавление второго компонента приводит к увеличению его мольной доли как в жидкой, так и в газовой фазе. Для сохранения давления в системе необходимо, чтобы изображающая точка из ситуации, описываемой точкой *C*, сдвинулась вниз и вправо. Таким образом, температура кипения смеси понижается.

Это правило легко следует и из выражения (11.78). Если

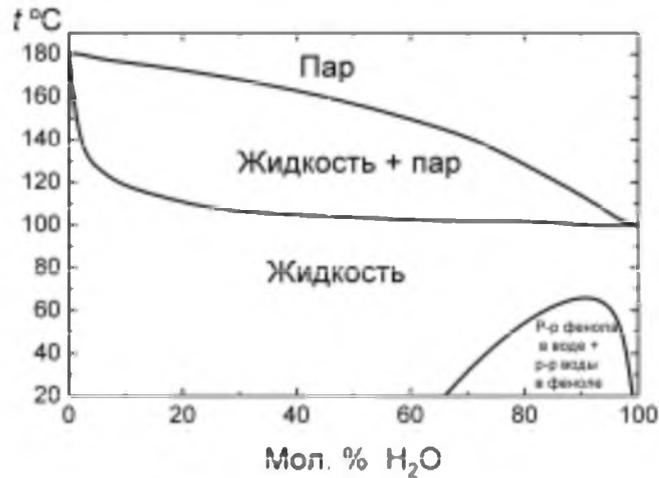


Рис. 12.5

Диаграмма состояния температура — состав системы вода — фенол

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}}{T(X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}} < 0, \quad (12.73)$$

то  $X_{2\beta} - X_{2\alpha} > 0$  и, следовательно, содержание второго компонента в паре (фаза  $\beta$ ) выше, чем в жидкости.

**Второе правило Гиббса — Коновалова:** в точках экстремумов фазовых диаграмм состав пара и жидкости одинаков. Это правило легко вытекает из соотношений типа (11.79):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_{2\alpha}}\right)_p = -\frac{T(X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}{\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}} = 0, \quad (12.74)$$

если  $X_{2\beta} = X_{2\alpha}$ .

Из рис. 12.2 видно, что если на диаграмме давление — состав наблюдается максимум, то на диаграмме температура — состав наблюдается минимум и наоборот. Этот вывод легко следует из вида выражений (11.76) и (11.79), так как при прохождении через точку экстремума ( $X_{2\beta} = X_{2\alpha}$ ) знаки производных  $\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial p}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_p$  меняются противоположным образом.

**Третье правило Гиббса — Коновалова:** в изобарических или изотермических условиях состав обеих фаз меняется в одном направлении, что следует из уравнений (11.78) и (11.79). Действительно, при изобарическом изменении температуры величины  $\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_p$  и  $\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_p$  имеют

один и тот же знак. Аналогичный вывод следует и из рассмотрения уравнений (11.75) и (11.76): состав обеих фаз меняется в одном направлении при изотермическом изменении давления.

Если в жидком состоянии вещества могут расслаиваться, то это приводит к возникновению более сложных диаграмм, пример которых приведен на рисунке 12.5.

Следует отметить, что различие в составе пара и жидкости используется при перегонке жидкостей в целях их разделения.

Растворы, для которых состав пара и жидкости одинаковы, называют азеотропными. При кипении или перегонке состав азеотропа не меняется, то есть такой раствор невозможно разделить на чистые компоненты с помощью перегонки.

## 12.6. ЭБУЛИОСКОПИЯ

Из опыта известно, что если в жидкости растворен нелетучий компонент, то температура кипения жидкости повышается. Рассмотрим это явление более подробно на примере идеальной системы. Давление пара растворителя в такой системе определяется законом Рауля:

$$p = p_{20}(T)X_2, \quad (12.75)$$

где  $X_2$  — мольная доля растворителя. При кипении давление пара равно 1 бар независимо от того, имеем ли дело с чистым растворителем или с раствором. Следовательно, в соответствии с уравнением (12.75) в случае растворов происходит повышение температуры кипения. Так как  $p = 1$  бар = const при  $T = T_{\text{кип}}$ , то, дифференцируя (12.75), получаем

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial p_{20}(T)}{\partial T} X_2 + p_{20} \frac{\partial X_2}{\partial T} = 0. \quad (12.76)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \ln p_{20}(T)}{\partial T} = -\frac{\partial \ln X_2}{\partial T}. \quad (12.77)$$

Подставляя  $-\frac{\partial \ln X_2}{\partial T}$  вместо  $\frac{\partial \ln p}{\partial T}$  в уравнение Клапейрона — Клаузиуса, получаем

$$-\frac{\partial \ln X_2}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (12.78)$$

Так как  $X_2 = 1 - X_1$ , а  $X_1$  — малая величина (будем считать раствор разбавленным), то, принимая, что  $T \approx T_{\text{кип}}$ , получаем

$$\frac{\partial T}{\partial X_1} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{исп}}}. \quad (12.79)$$

Переходя к конечным разностям, последнее уравнение представим в виде

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{исп}}} X_1. \quad (12.80)$$

Полученная формула определяет повышение температуры в зависимости от мольной доли добавленного компонента.

В случае разбавленных растворов ( $X_1 \ll 1$ ) величину  $X_1$  можно определить через моляльность  $m$  следующим образом:

$$X_1 = \frac{m}{m + 1/M} \approx mM, \quad (12.81)$$

где  $M$  — молекулярная масса молекул растворителя, выраженная в кг/моль. Используя последнюю формулу, выражение (12.80) запишем следующим образом:

$$\Delta T = Et, \quad (12.82)$$

где  $E$  — эбулиоскопическая постоянная, равная

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{исп}}} M. \quad (12.83)$$

Метод эбулиоскопии иногда используют для определения молекулярной массы вещества весов, т. к. зная  $E$  и измеряя  $\Delta T$ , можно определить моляльность раствора, а зная вес растворенного вещества, можно легко рассчитать его молекулярную массу. Величина  $E$  составляет 0,529 для воды и 6,09 для камфоры. Для более точного определения молекулярной массы желательно использовать вещества с возможно большими значениями величины  $E$ .

Полезно вывести формулу (12.80) из общего выражения (11.78). Так как в жидкой фазе растворен нелетучий компонент, то в газовой фазе будем иметь

$$X_{1\beta} = 0, \quad X_{2\beta} = 1,$$

а для разности  $X_{2\beta} - X_{2\alpha}$  получим

$$X_{2\beta} - X_{2\alpha} = 1 - X_{2\alpha}.$$

Подставляя (12.68) в (11.78), приходим к той же формуле (12.80) для повышения температуры кипения.

## 12.7. ПРАВИЛА ВРЕВСКОГО

Первое правило Вревского гласит, что при повышении температуры смеси определенного состава ее пар обогащается тем компонентом, который обладает большей парциальной теплотой испарения. Это правило представляет собой простое следствие уравнения (11.74). Действительно,

для стабильных фаз всегда выполняется условие  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} > 0$ . Объемом жидкой фазы по сравнению с объемом газовой фазы можно пренебречь и, считая газы идеальными, для  $\Delta \bar{V}_i$  можно записать

$$\Delta \bar{V}_1 \approx \Delta \bar{V}_2 \approx RT/p. \quad (12.84)$$

Подставляя последнее выражение в (11.74), находим

$$\left( \frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T} \right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{H}_1}{T \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}. \quad (12.85)$$

Если  $\Delta \bar{H}_2 > \Delta \bar{H}_1$ , то пар будет обогащаться вторым компонентом и наоборот.

Второе правило Вревского гласит, что если на фазовых диаграммах давление — состав (температура — состав) двухкомпонентных систем имеется максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропе увеличивается мольная доля компонента с большей парциальной теплотой испарения; если на фазовых диаграммах давление — состав (температура — состав) имеется минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропе увеличивается мольная доля компонента с меньшей парциальной теплотой испарения. Напомним, что для азеотропа выполняется условие

$$X_{2\beta} = X_{2\alpha}. \quad (12.86)$$

Полагая для определенности, что  $\alpha$  — жидкая фаза, а  $\beta$  — газовая, выясним поведение величины  $X_{2\alpha}$  (или  $X_{2\beta}$ ) с температурой в условиях азеотропа. Для этого рассмотрим величину  $\left( \frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T} \right)_{\text{аз}}$ , где индекс «аз» означает «азеотроп». Если из первого уравнения системы (11.68) выразить величину  $dp$  и подставить во второе, то с учетом равенства (12.86) и  $dX_{2\beta} = dX_{2\alpha}$  получаем

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta \bar{V}_1 \Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{V}_2 \Delta \bar{H}_1}{T \Delta \bar{V}_1} dT = \\ & = dX_{2\alpha} \left( \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} - \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} \right) \left[ 1 - X_{2\alpha} \left( 1 - \frac{\Delta \bar{V}_2}{\Delta \bar{V}_1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (12.87)$$

Считая газы идеальными, и пренебрегая мольным объемом жидкости, имеем

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} = \frac{\Delta\bar{H}_2 - \Delta\bar{H}_1}{T\left(\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} - \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}\right)}. \quad (12.88)$$

Из последнего уравнения видно, что знак величины  $\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_{\text{аз}}$  зависит от соотношения величин  $\Delta\bar{H}_2$  и  $\Delta\bar{H}_1$ , с одной стороны, и  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}$  и  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}$  — с другой. Рассмотрим соотношение между последними величинами с помощью уравнения (11.77). Легко убедиться в том, что в случае идеальной паровой фазы уравнение (11.77) принимает вид

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_T = \frac{\frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}{\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}. \quad (12.89)$$

Это уравнение описывает зависимость  $X_{2\beta}$  от  $X_{2\alpha}$ . Применительно к рассматриваемому случаю эти зависимости могут быть двух типов. Пусть в точке  $X_{2\beta} = X_{2\alpha}$  величина производной  $\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_T$  меньше единицы. Это означает, что при  $X_2 = 0$  величина производной  $\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_T > 1$  и, следовательно, кривая пара вблизи  $X_2 = 0$  расположена правее кривой жидкости. Это возможно только тогда, когда на кривой давление — состав имеется максимум. Итак, азеотропный состав характеризуется соот-

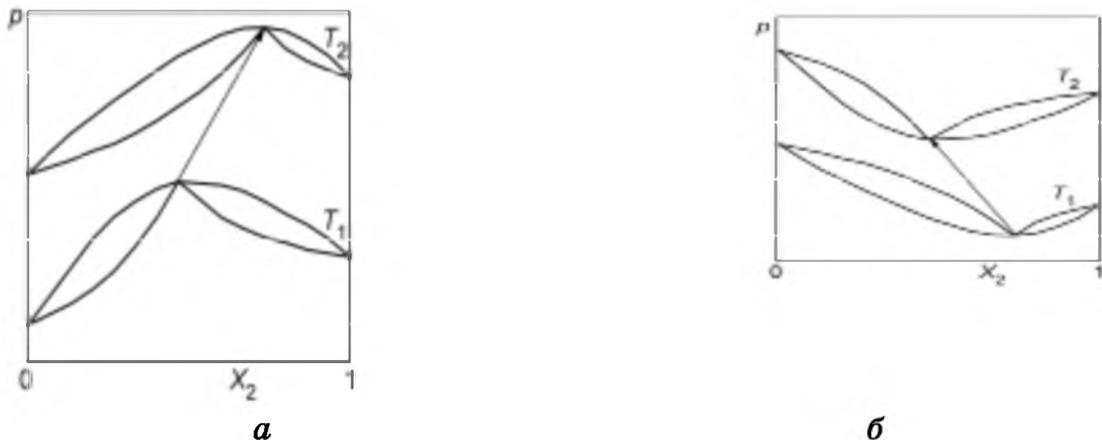


Рис. 12.6

Диаграммы, иллюстрирующие второе правило Вревского

ношением  $\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} > \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}$ . Обратившись к уравнению (12.88), видим,

что величина  $\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} > 0$ , если  $\Delta \bar{H}_2 > \Delta \bar{H}_1$ . Следовательно, с ростом

температуры величина  $X_{2\alpha}$  будет расти и смещение состава азеотропа будет соответствовать рисунку 12.6, а. Существование минимума на кривых давление — состав приведет нас к противоположному выводу (рис. 12.6, б).

Третье правило Вревского гласит, что если на фазовых диаграммах двухкомпонентных систем давление пара — состав (температура — состав) имеется максимум (минимум), то при изменении температуры азеотропного раствора состав пара и состав азеотропа меняются в одном направлении; если на фазовых диаграммах давление пара — состав (температура — состав) имеется минимум (максимум), то при изменении температуры азеотропного раствора состав пара и состав азеотропа меняются в противоположном направлении (рис. 12.7).

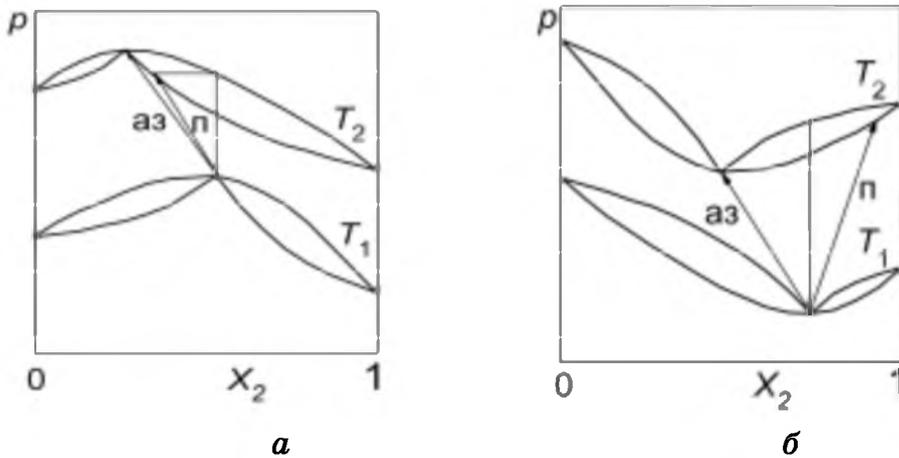


Рис. 12.7

Диаграммы, иллюстрирующие третье правило Вревского

Для анализа справедливости этих утверждений рассмотрим величины  $\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_{\text{аз}}$  — выражение (12.88) и  $\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}}$  — выражение (11.74).

Поделив их друг на друга, найдем

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} / \left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}{\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} - \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}. \quad (12.90)$$

Знак выражения (12.90) определяется знаком знаменателя. Ранее было показано, что если на кривой давление пара — состав имеется мак-

симум, то величина знаменателя положительна и, следовательно, составы пара и азеотропа будут изменяться в одном направлении. Для кривых с минимумом это изменение будет носить противоположный характер. Необходимо отметить, что в условиях, близких к критическим, правила Вревского могут нарушаться.

## 12.8. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКАЯ СМЕСЬ — КРИСТАЛЛ. УРАВНЕНИЕ ШРЕДЕРА

Рассмотрим ситуацию, когда в жидком состоянии два компонента смешиваются при любых соотношениях, а в твердом состоянии они не образуют раствора и при кристаллизации выпадают в отдельные фазы. В качестве простейшего примера рассмотрим смесь о-ксилола с  $T_{пл} \sim 245,5$  К и м-ксилола с  $T_{пл} \sim 225$  К. Поставим следующий вопрос: при каких температурах будет замерзать смесь этих веществ. Самый простой ответ: при промежуточных. Однако на самом деле при некотором составе эта смесь может замерзать и при  $T = 212$  К, т. е. при температуре более низкой, чем температуры плавления обоих веществ.

Для объяснения этого явления обратимся к термодинамическому анализу и выведем уравнение кривой плавления смеси как функции состава:  $T_{пл} = T_{пл}(X_2)$ . В состоянии плавления система состоит из двух фаз — жидкой и твердой. Жидкая фаза содержит оба компонента. Твердая фаза состоит только из одного вещества.

В общем случае в состоянии расплава система имеет две степени свободы, например  $T$  и  $p$ . На эксперименте двухфазные системы зачастую исследуют при постоянном давлении и, следовательно, в этих условиях число степеней свободы будет равно единице. Это означает, что в условиях равновесия состав жидкой фазы однозначно определяется температурой.

Перейдем к выводу уравнения для кривой равновесия. С этой целью рассмотрим сначала первый компонент. Для него выполняется соотношение

$$\mu_{1ТВ} = \mu_{1Ж}$$

и

$$\mu_{1ТВ}^* = \mu_{1Ж}^* + RT \ln a_{1Ж}. \quad (12.91)$$

Последнее можно написать как

$$\ln a_{1Ж} = -(\mu_{1Ж}^* - \mu_{1ТВ}^*) / RT. \quad (12.92)$$

Дифференцируя обе части уравнения (12.92) по температуре при постоянном давлении, получаем

$$\frac{\partial \ln a_{1Ж}}{\partial T} = \frac{\overline{\Delta H_1^*}(T)}{RT^2}, \quad (12.93)$$

где  $\overline{\Delta H}_1^*(T)$  — стандартная теплота плавления первого компонента.

Уравнение (12.93) называют **уравнением Шредера**. Если жидкая смесь идеальна по своим свойствам, то

$$a_{1ж} = X_{1ж}, \quad (12.94)$$

и (12.93) приобретает вид

$$\frac{\partial \ln X_{1ж}}{\partial T} = \frac{\overline{\Delta H}_1^*(T)}{RT^2}. \quad (12.95)$$

Представляет интерес вывести уравнение Шредера несколько иначе. Продифференцируем (12.91) для случая идеальной системы. Получим (индекс «1» опущен)

$$d\mu_{ТВ}^* = d\mu_{ж}^* + d(RT \ln X_{ж}). \quad (12.96)$$

Отсюда

$$-\overline{S}_{ТВ}^* = -\overline{S}_{ж}^* + R \ln X_{ж} dT + RT d \ln X_{ж} \quad (12.97)$$

и

$$\frac{d \ln X_{ж}}{dT} = \frac{\overline{S}_{ж}^* - \overline{S}_{ТВ}^* - R \ln X_{ж}}{RT}, \quad (12.98)$$

где  $\overline{S}_{ж}^*(T)$  и  $\overline{S}_{ТВ}^*(T)$  отражают свойства чистых веществ. Сравнивая (12.98) и (12.95), получаем

$$\overline{\Delta H}^*(T) = T\overline{\Delta S}^*(T) - RT \ln X_{ж}. \quad (12.99)$$

Из последней формулы следует, что при  $X_{ж} \neq 1$

$$\overline{\Delta H}^*(T) \neq T\overline{\Delta S}^*(T). \quad (12.100)$$

Это неудивительно, так как равенство

$$\overline{\Delta H}^*(T) = T\overline{\Delta S}^*(T) \quad (12.101)$$

может выполняться для чистых веществ только в одной точке — в точке плавления. Следовательно, изменение парциальной мольной энтропии при переходе вещества из одной фазы в другую определяется выражением

$$\overline{\Delta S}^*(T) = \overline{S}_{ж}^*(T) - \overline{S}_{ТВ}^*(T) - R \ln X_{ж}. \quad (12.102)$$

Появление члена —  $R \ln X_{ж}$  связано с энтропийным фактором — он отражает возможность реализации структуры раствора многими способами, так как  $X_{ж}$  меньше единицы.

Вернемся к рассмотрению (12.95). Если предположить, что величина  $\overline{\Delta H}^*(T)$  слабо зависит от температуры, то (12.95) легко проинтегрировать. Получим

$$\ln X_{1ж} = -\frac{\overline{\Delta H}_1^*(T)}{RT^2}(1/T - 1/T_{1пл}). \quad (12.103)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение, устанавливающее зависимость температуры плавления системы с молярной долей второго компонента:

$$\ln X_{2ж} = -\frac{\overline{\Delta H}_2^*(T)}{RT^2}(1/T - 1/T_{2пл}). \quad (12.104)$$

Разрешая уравнения (12.103) и (12.104) относительно  $T$ , в предположении, что энтальпии фазовых переходов чистых веществ слабо зависят от температуры, находим

$$T_1(X_{1ж}) = \frac{T_{1пл}\overline{\Delta H}_1^*}{\overline{\Delta H}_1^* - RT_{1пл} \ln X_{1ж}}, \quad (12.105)$$

$$T_2(X_{2ж}) = \frac{T_{2пл}\overline{\Delta H}_2^*}{\overline{\Delta H}_2^* - RT_{2пл} \ln X_{2ж}}.$$

Кривые, соответствующие уравнениям (12.105), изображены на рисунке 12.8 (*QBDE* и *EP* соответственно). Эти кривые описывают сосуществование жидкой и твердой фаз. Кривые, описывающие сосуществование жидкой и твердой фаз, называют кривыми плавления, или кривыми ликвидуса.

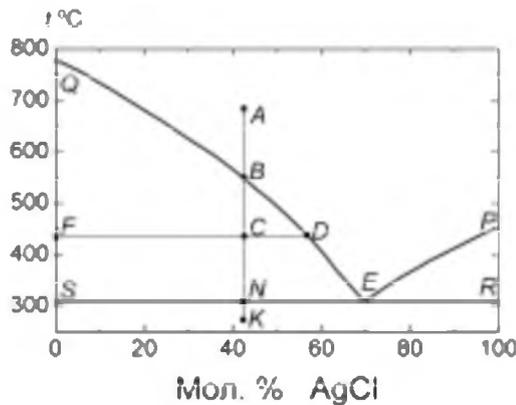


Рис. 12.8

Диаграмма плавкости системы  $KCl - AgCl$  при давлении 1 бар

Из рис. 12.8 видно, что введение инородной добавки в чистые компоненты понижает температуру плавления. Это происходит по следующей причине. Известно, что жидкие тела при понижении температуры замерзают. Это означает, что при температуре, превышающей температуру плавления, величина химического потенциала жидкой фазы  $\mu_{\text{ж}}$  меньше величины химического потенциала твердой фазы  $\mu_{\text{тв}}$ . Ниже точки плавления ситуация обратная.

При изменении температуры значения  $\mu_{\text{тв}}$  и  $\mu_{\text{ж}}$  изменяются в сторону, противоположную изменению температуры, поскольку  $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ , а энтропия вещества положительна всегда.

При этом зависимость  $\mu_{\text{ж}}$  от температуры больше, чем зависимость  $\mu_{\text{тв}}$  (см. рис. 12.9).

Если в жидкость введена добавка, то химический потенциал жидкости  $\mu_{\text{ж}}(T)$  уменьшается на величину  $RT \ln X_{\text{ж}}$  в силу соотношения

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln X_{\text{ж}},$$

в то время как зависимость  $\mu_{\text{тв}}(T)$  не меняется из-за сохранения состава твердой фазы. Это приводит к смещению кривой  $\mu_{\text{ж}}(T)$  влево и к понижению температуры плавления, что видно из рисунка 12.9.

Представляет интерес обсудить явление понижения температуры замерзания и с молекулярной точки зрения.

Рассмотрим равновесие чистой жидкости с ее кристаллом при температуре плавления. Равновесие всегда имеет динамическую природу: одни молекулы с поверхности кристалла уходят в раствор, а другие из раствора приходят на их место.

В равновесии число уходящих и приходящих молекул одинаково: сколько молекул уходит, столько и приходит. Если кристалл чистого вещества поместить в какой-либо жидкий раствор, в котором это вещество выступает в роли растворителя, то по сравнению с чистой жидкостью при той же температуре количество молекул, уходящих с поверхности кристалла, будет превосходить число молекул, приходящих к кристаллу из раствора, так как концентрация молекул растворителя в растворе меньше. Кристалл начнет растворяться.

Для предотвращения растворения необходимо понизить температуру системы. С понижением температуры скорость ухода молекул с поверхности кристалла замедлится, т. к. уход молекул с поверхности кристалла требует затрат энергии, а скорость прихода молекул уменьшится незначительно, т. к. скорость прихода молекул зависит от молекулярной подвижности.

В итоге можно так понизить температуру, что скорости процессов растворения кристалла и его роста сравняются. Заметим, что кристалл растворителя, полученный в растворе, будет плавиться при обычной для него температуре, если его вынуть из раствора.

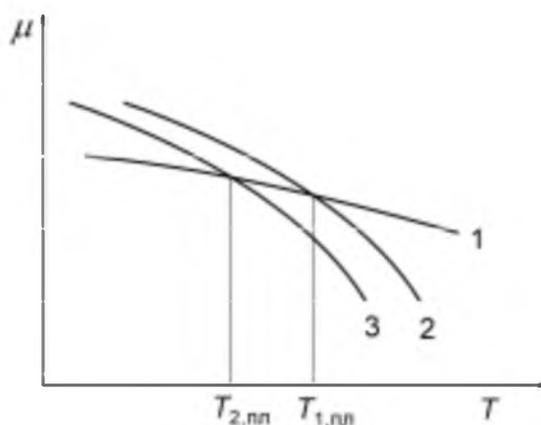


Рис. 12.9

*Зависимости величины химического потенциала компонентов смеси от температуры:*  
 кривая 1 — твердое вещество; 2 — чистое жидкое вещество; 3 — жидкое вещество с добавкой инородного компонента.

Вернемся к рисунку 12.8. Из него видно, что для кривых  $T_1(X_2)$  и  $T_2(X_2)$  существует точка пересечения. Эту точку называют **эвтектической**. В этой точке сосуществуют три фазы: жидкая эвтектического состава и две твердых (чистые вещества). Соответственно  $X_{\text{эвт}}$  и  $T_{\text{эвт}}$  — состав и температура эвтектики. Эвтектика в переводе с греческого означает «легкоплавящийся». **Прямую  $T(X_2) = T_{\text{эвт}}$  называют прямой солидуса** (прямая SNER на рис. 12.8). Ниже этой прямой система всегда находится в твердом виде, представляющем механическую смесь твердых чистых веществ. Диаграммы, аналогичные представленной на рисунке 12.8, носят название диаграмм плавкости.

Перейдем к обсуждению свойств системы с диаграммой плавкости, изображенной на рисунке 12.8. Если фигуративная точка расположена над кривыми ликвидуса, то система находится в жидком состоянии. В соответствии с правилом фаз у нее три независимых степени свободы, например  $p$ ,  $T$  и  $X_2$ . Ниже прямой солидуса система находится в твердом состоянии: это механическая смесь твердых кристаллов обоих чистых веществ. В этом состоянии (точка  $K$ ) у системы две степени свободы, так как в отличие от жидкого (точка  $A$ ) состояния система двухфазна (механическая смесь двух чистых компонентов).

Рассмотрим медленное охлаждение системы, которая исходно находилась сначала в состоянии, изображаемом точкой  $A$ . При охлаждении системы изображающая точка двигается сначала вертикально вниз до пересечения с кривой ликвидуса — точка  $B$ . В состоянии, отображаемом точкой  $B$ , начинают выпадать кристаллы первого компонента, а раствор насыщен этим первым компонентом. Дальнейшее охлаждение, например переход в точку  $C$ , происходит в двухфазной области. Поэтому точка  $C$  не отображает реального состояния системы и соответствует двум фигуративным точкам, возникающим при проведении ноды: точка  $D$  (жидкая фаза) и точка  $F$  (твердая фаза). Фигуративная точка, характеризующая жидкую фазу, двигается вдоль кривой ликвидуса, а фигуративная точка твердой фазы (чистый первый компонент) движется вниз вдоль

оси ординат. Состав жидкой фазы соответствует величине абсциссы  $X_2(D)$ . Фактически кривые ликвидуса описывают растворимость обоих компонентов друг в друге в зависимости от температуры. Например, растворимость первого компонента ( $S_1$ ) во втором при температуре, соответствующей точке  $C$  на рисунке 12.8, равна величине

$$S_1 = 1 - X_2(D). \quad (12.106)$$

Воспользовавшись правилом рычага, можно рассчитать относительное количество каждой из фаз для смесей, фигуративные точки которых находятся внутри двухфазных областей. Например, для системы на рисунке 12.8 в точке  $C$ :

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{тв}}} = \frac{FC}{CD} = \frac{X_2(C)}{X_2(D) - X_2(C)}, \quad (12.107)$$

где  $n_{\text{ж}}$  — число молей жидкой фазы,  $n_{\text{тв}}$  — число молей твердой фазы.

При дальнейшем охлаждении системы до  $T = T_{\text{эвт}}$  (точка  $N$ ) смесь распадается на три фазы: два чистых механически смешанных твердых компонента и эвтектическая жидкая смесь, состав которой определяется положением точки  $E$ . Эвтектическая смесь имеет одну степень свободы. Необходимо отметить, что в любой точке на прямой солидуса система состоит из трех фаз: две твердых, соответствующих чистым компонентам, и одной жидкой эвтектического состава.

Если теперь в обратном процессе, приготовив из исходных веществ эвтектический состав, его нагреть, то состав расплавится при более низкой температуре, чем температуры плавления исходных веществ, что хорошо видно на диаграмме (рис. 12.8). Возникает вопрос: откуда кристаллы «знают», находятся ли они в смеси или взяты в виде чистых веществ. Это можно объяснить, например тем, что мелкие кристаллы обладают очень развитой поверхностью. На поверхности кристаллов всегда имеют место флуктуации, когда возникают мельчайшие капли расплавленного вещества. Если кристаллы различных веществ находятся в соприкосновении друг с другом, то эти мельчайшие капли сливаются и образуют расплав. Если температура равна или выше  $T_{\text{эвт}}$ , то возникшая флуктуация не исчезает и начинается образование расплава. Расплав из микроскопических зародышей распространяется на весь образец, что сопровождается уменьшением функции Гиббса вследствие смешения компонентов в жидкой фазе.

В заключение необходимо упомянуть о некоторых качественных соображениях по поводу растворимости, представляющих практический интерес. Из рассмотрения уравнений (12.103) и (12.104) следует:

1. В ряду веществ с равными или близкими теплотами плавления их растворимость в одном и том же растворителе тем выше, чем ниже температура плавления чистого вещества.

2. В ряду веществ с равными или близкими температурами плавления растворимость в одном и том же растворителе тем выше, чем ниже теплота плавления чистого вещества.

## 12.9. КРИОСКОПИЯ

Явление понижения температуры плавления раствора по сравнению с чистым растворителем применяется в методе, носящем наименование криоскопии. Криоскопический метод используют для определения величин молекулярных весов растворенных соединений. Сначала установим связь между величиной понижения температуры плавления раствора и его составом.

Уравнение (12.95) выполняется тем лучше, чем более разбавлен раствор, т. е. чем ближе он к идеальной системе. Если значение  $X_1$  близко к единице, можно записать

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \approx -X_2. \quad (12.108)$$

Подставляя (12.108) в (12.95), находим:

$$-\frac{dX_2}{dT} = \frac{\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*(T)}{RT^2}, \quad (12.109)$$

или

$$\frac{dT}{dX_2} = -\frac{RT^2}{\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*(T)}. \quad (12.110)$$

При малых значениях  $X_2$  можно принять, что  $T \approx T_{\text{пл}}$  и  $\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*(T) \approx \overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*(T_{\text{пл}}) = \overline{\Delta H_{\text{пл}}}$ . Тогда

$$\frac{dT}{dX_2} = -\frac{RT^2}{\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*(T_{\text{пл}})}. \quad (12.111)$$

Переходя в (12.111) к конечным разностям, получаем

$$\Delta T = -\frac{RT_{\text{пл}}^2}{\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*} X_2. \quad (12.112)$$

Последняя формула определяет понижение температуры плавления в зависимости от мольной доли добавленного компонента. Переходя от мольной доли к моляльности, для величины понижения температуры плавления находим

$$\Delta T = -\frac{RT_{\text{пл}}^2}{\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*} Mm = -Km, \quad (12.113)$$

где  $m$  — моляльность;  $M$  — молекулярная масса молекул растворителя, выраженная в кг/моль;  $K$  — криоскопическая постоянная, равная

$$K = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{\overline{\Delta H_{\text{пл}}}^*} M. \quad (12.114)$$

Величина  $K$  равна 1,84 для воды и 40 для камфоры. Отметим, что значение криоскопических констант значительно выше значений эбулиоскопических. Поэтому криоскопический метод используют для определения молекулярных весов чаще, чем эбулиоскопический.

## 12.10. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. ПРАВИЛА ГИББСА — РОЗЕБУМА

До сих пор рассматривались системы, которые неограниченно смешиваются в жидкой фазе и совсем не смешиваются в твердой. В случае систем, неограниченно смешивающихся в твердой и жидкой фазах, диаграмма состояний имеет вид, аналогичный равновесию в системах жидкость — пар (см. рис. 12.3). Примером такой фазовой диаграммы может служить диаграмма равновесия жидкость — твердое (диаграмма плавкости), изображенная на рисунке 12.10. Отношение количеств твердой и жидкой фаз и в этом случае определяется правилом рычага; например, для ситуации, изображенной на рисунке 12.10

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{ТВ}}} = \frac{A_0 A_{\text{ТВ}}}{A_{\text{ж}} A_0} \quad (12.115)$$

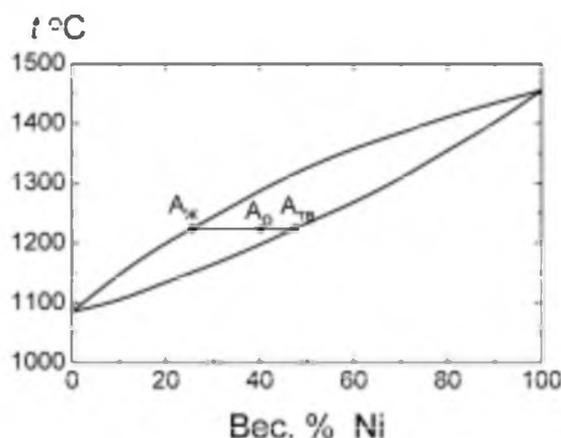


Рис. 12.10

*Диаграмма плавкости системы Cu — Ni при давлении 1 бар*

Из анализа рис. 12.10 видно, что если состав расплава не совпадает с составом жидкой фазы, то смесь можно разделить на индивидуальные компоненты путем последовательного расплавления и отделения твердых и жидких частей системы.

Термодинамическое описание систем жидкость — твердое совпадает с описанием систем жидкость — пар. Аналогично правилам Гиббса — Коновалова формулируются правила Гиббса — Розебума для описания равновесий в системах твердый раствор — жидкий раствор.

Первое правило Гиббса — Розебума гласит: **жидкий раствор обогащен по сравнению с твердым раствором тем компонентом, прибавление которого к системе понижает температуру плавления.**

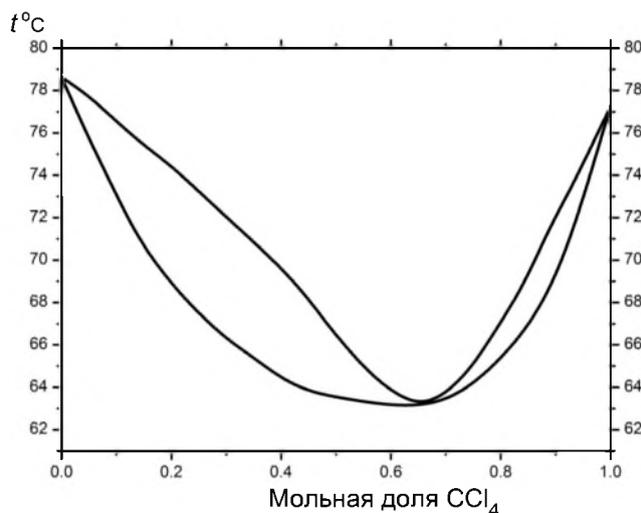
Второе правило Гиббса — Розебума: **в точках максимума или минимума на кривых диаграмм плавкости состав твердой и жидкой фаз одинаков.**

Согласно третьему правилу, **состав обеих фаз меняется в одну сторону при изобарическом изменении температуры или при изотермическом изменении давления.**

## 12.11. ПРИМЕРЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Для равновесия жидкость — пар наиболее характерными являются диаграммы, приведенные на рисунке 12.2. В качестве примера системы с азеотропом на рисунке 12.11 приведена диаграмма температура — состав для смеси этанол — четыреххлористый углерод при давлении 1 бар.

Более сложным примером служит диаграмма температура — состав для системы фенол — вода, для которой при низких температурах происходит расслоение жидкости на две фазы, представляющих собой раствор фенола в воде и раствор воды в феноле (см. рис. 12.5).



**Рис. 12.11**

*Диаграмма состояния температура — состав для системы этанол — четыреххлористый углерод при давлении 1 бар*

Диаграммы, описывающие равновесие жидкость — твердое тело, в ряде случаев аналогичны диаграммам жидкость — пар с полным смешиванием в обеих фазах. Примером может служить диаграмма плавкости системы  $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ ,  $\text{LiCl} - \text{NaCl}$  и  $\text{Cu} - \text{Ni}$  (см. рис. 12.9). Примером диаграммы, подчиняющейся уравнению Шредера может служить диаграмма плавкости системы  $\text{KCl} - \text{AgCl}$  (см. рис. 12.7).

В общем случае диаграммы плавкости имеют более сложный вид. Например, в системе  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  наблюдается образование твердых растворов (рис. 12.12). Рассмотрим различные области этой диаграммы более подробно.

Область *A*, ограниченная снизу линиями ликвидуса *abc*, представляет собой жидкую смесь обоих компонентов. Область *B* — смесь жидкости и твердого раствора  $\text{KNO}_3$  в  $\text{NaNO}_3$ . Состав фаз определяется положением ноды, проведенной от одной границы до другой. Область *C* аналогична области *B*. В ней присутствуют две фазы, одна из которых — жидкая смесь обоих веществ, вторая — твердый раствор  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{KNO}_3$ . Области

*D* и *E* представляют собой механическую смесь твердых фаз чистого компонента и твердого раствора.

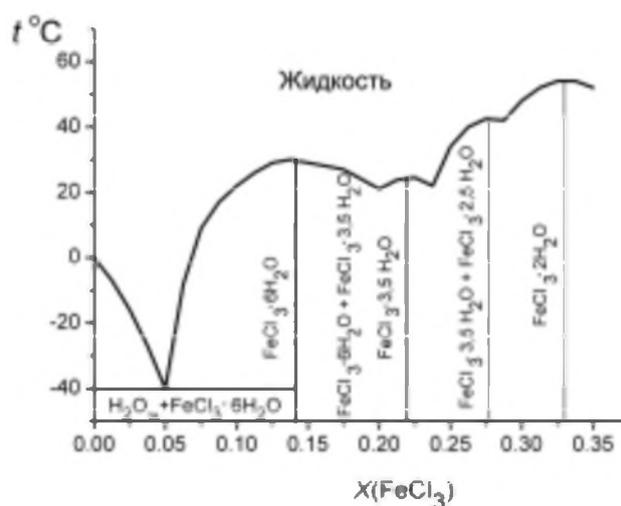


**Рис. 12.12**

Диаграмма плавкости системы  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  при  $p = 1$  бар

В области *F* находится двухфазная механическая смесь обоих твердых растворов  $\text{KNO}_3$  в  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{KNO}_3$ . В любой из областей состав и количество каждой из фаз находится с помощью нод.

Если два компонента при изменении их относительного состава могут образовывать новые химические соединения, то это характерным образом отражается на фазовых диаграммах, Примерами являются диаграммы плавкости систем  $\text{H}_2\text{O} - \text{FeCl}_3$  (рис. 12.13) и диаграмма  $\text{Al} - \text{Mg}$  (рис. 12.14).



**Рис. 12.13**

Диаграмма плавкости системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{FeCl}_3$  при давлении 1 бар

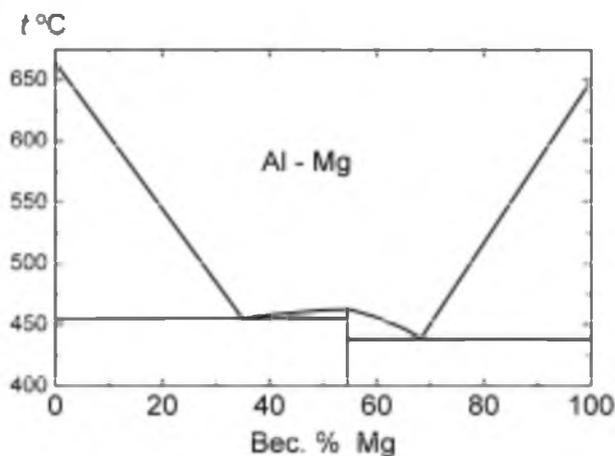


Рис. 12.14

Диаграмма плавкости системы Al — Mg при давлении 1 бар

Максимумы, наблюдаемые на этих диаграммах, соответствуют образованию устойчивых химических соединений. В точках максимумов, как это следует из второго правила Гиббса — Розебума, состав жидкой и твердой фаз совпадает. Эти точки, в которых температура плавления максимальна, называют **дистектиками**, что означает «трудноплавящийся». О смесях, состав которых в жидкой и в твердой фазах одинаков вследствие образования новых химических соединений, говорят, что они плавятся конгруэнтно («конгруэнтный» означает совпадающий.)

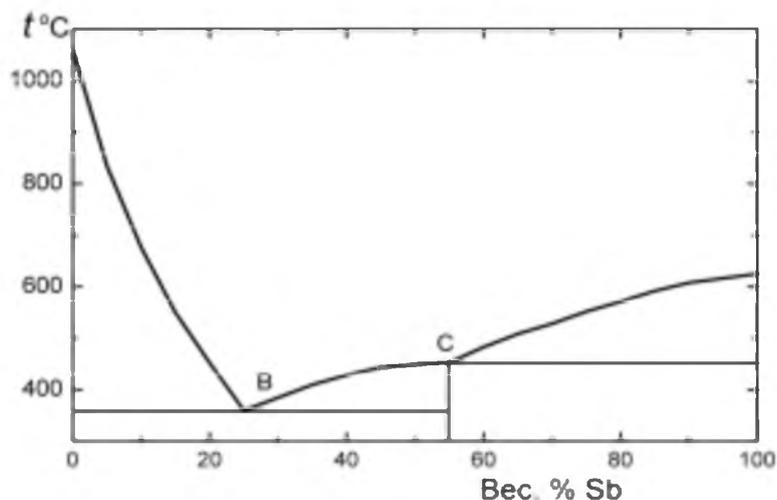


Рис. 12.15

Диаграмма плавкости системы Au — Sb при давлении 1 бар

В некоторых случаях образующиеся соединения начинают распадаться, еще не достигнув экстремальной точки. Такова, например система Au — Sb (рис. 12.15). При этом на кривых фазового равновесия наблюдаются изломы. В этих случаях устойчивых соединений не образуется (см. рис. 12.14). Точка C на этом рисунке называется **перитектиче-**

ской (переходной). В этой точке, как и на всей кривой  $BC$ , состав жидкости не совпадает с составом твердой фазы и процесс плавления является инконгруэнтным. Точка дистектики не достигается.

## 12.12. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Несмотря на свою неидеальность, регулярные растворы позволяют создать относительно последовательную термодинамическую теорию их свойств.

Термодинамическое описание поведения регулярных растворов обычно основано на квазикристаллической модели жидкости, в которой предполагается, что каждая молекула находится в одном из узлов квазикристаллической решетки. В случае двухкомпонентного раствора в каждом узле этой решетки можно с вероятностью  $X_1$  обнаружить молекулы первого типа, а с вероятностью  $X_2$  — молекулы второго типа. Пусть при этом каждая молекула в растворе постоянным числом  $Z$  соседей. Поэтому любая молекула с вероятностью  $X_1$  будет иметь в качестве соседа молекулы первого типа, а с вероятностью  $X_2$  — молекулы второго типа. Будем предполагать, что взаимодействие молекул в растворе ограничивается только взаимодействием с ближайшими соседями, а с остальными молекулами оно равно нулю. Взаимодействие двух молекул первого типа будем характеризовать энергией  $\alpha_{11}$ ; двух молекул первого и второго типа — энергией  $\alpha_{12}$ ; двух молекул второго типа — энергией  $\alpha_{22}$ . При этом полная энергия взаимодействия молекул в одном моле раствора ( $\bar{U}_{B3}$ ) равна

$$\bar{U}_{B3} = (N_A / 2)Z(\alpha_{11}X_1X_1 + 2\alpha_{12}X_1X_2 + \alpha_{22}X_2X_2). \quad (12.116)$$

Здесь первое слагаемое учитывает энергию взаимодействия соседних молекул первого типа, второе слагаемое — взаимодействие двух различных соседей, а третье слагаемое — энергию взаимодействия двух соседних молекул второго типа. Коэффициент  $1/2$  введен во избежание повторного учета энергии взаимодействия двух молекул.  $N_A$  — число Авогадро.

Величину  $\alpha_{12}$  можно представить в виде

$$\alpha_{12} = (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2 + \Delta\alpha. \quad (12.117)$$

где  $\Delta\alpha = \alpha_{12} - (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2$  учитывает отличие во взаимодействии между различными молекулами и одинаковыми. Тогда для  $\bar{U}_{B3}$  получим

$$\bar{U}_{B3} = (N_A / 2)Z(\alpha_{11}X_1 + 2\Delta\alpha X_1X_2 + \alpha_{22}X_2). \quad (12.118)$$

Энергия взаимодействия в исходных чистых веществах до смешения равна

$$\bar{U}_{B3}^0 = (N_A / 2)Z(\alpha_{11}X_1 + \alpha_{22}X_2). \quad (12.119)$$

Следовательно, энергия смешения равна

$$\bar{U}^M = \bar{U}_{\text{вз}} - \bar{U}_{\text{вз}}^0 = N_A Z \Delta \alpha X_1 X_2 = A X_1 X_2, \quad (12.120)$$

где

$$A = N_A Z \Delta \alpha. \quad (12.121)$$

Так как для регулярных растворов изменения объема при смешении не происходит по определению, справедливо равенство

$$\bar{U}^M = \bar{H}^M. \quad (12.122)$$

Итак,

$$\bar{H}^M = N_A Z \Delta \alpha X_1 X_2 = A X_1 X_2. \quad (12.123)$$

Так как для идеального раствора величина  $\bar{H}^M = 0$ , то избыточная энтальпия также определяется последним уравнением:

$$\bar{H}^E = A X_1 X_2 = A X_2 (1 - X_2). \quad (12.124)$$

Следовательно, измеряя  $\bar{H}^E$ , можно определить величину  $A$ . Например, в соответствии с последним выражением значение  $\bar{H}^E$  максимально при  $X_2 = 0,5$  и равно

$$\bar{H}_{\text{макс}}^E = A / 4. \quad (12.125)$$

Зависимость  $\bar{H}^E$  от состава для системы бензол —  $\text{CCl}_4$  приведена на рисунке 12.16. Кривая этой зависимости представляет собой параболу с максимумом при  $X_2 = 0,5$ . Из рисунка видно, что абсолютные величины  $\bar{H}^E$  невелики. Обычно значения  $\bar{H}^E$  гораздо меньше энергий химических связей.

Так как для регулярного раствора  $\bar{S}^E = 0$ , то

$$\bar{G}^E = \bar{H}^E = A X_1 X_2 = A X_2 (1 - X_2). \quad (12.126)$$

Зная  $\bar{G}^E$ , легко найти  $\bar{G}_1^E$  и  $\bar{G}_2^E$ , например, используя (9.18)

$$\bar{G}_1^E = A X_2^2, \quad \bar{G}_2^E = A X_1^2. \quad (12.127)$$

Для активности и коэффициентов активности обоих компонентов справедливы выражения:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{A}{RT} X_2^2 = F X_2^2, & \ln \gamma_2 &= \frac{A}{RT} X_1^2 = F X_1^2, \\ \gamma_1 &= \exp(F X_2^2), & \gamma_2 &= \exp(F X_1^2), \\ a_1 &= X_1 \exp(F X_2^2), & a_2 &= X_2 \exp(F X_1^2), \end{aligned} \quad (12.128)$$

где

$$F = A / RT = 4 \bar{H}_{\text{макс}}^E / RT. \quad (12.129)$$

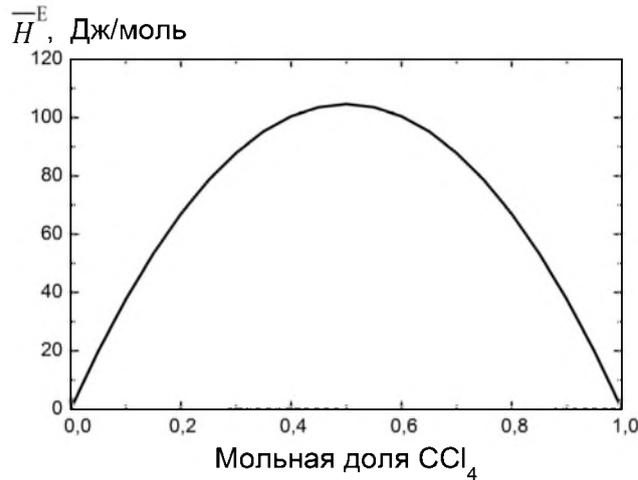


Рис. 12.16  
Зависимость  $\bar{H}^E$  от состава для системы бензол —  $\text{CCl}_4$

Представляет интерес проанализировать зависимость величины  $\bar{G}^M$  от величины параметра  $F$ , определяющего энергию взаимодействия с соседними молекулами.

На рисунке 12.17 показана зависимость величины  $\bar{G}^M / RT$  от  $X_2$  при различных значениях параметра  $F$ . Величину  $\bar{G}^M / RT$  рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} \bar{G}^M / RT &= X_1 \ln a_1 + X_2 \ln a_2 = \\ &= (1 - X_2) \ln(1 - X_2) + X_2 \ln X_2 + F X_2 (1 - X_2) \end{aligned} \quad (12.130)$$

Из рисунка 12.17 видно, что величина  $\bar{G}^M \leq 0$  всегда, когда величина параметра  $F$  не превышает некоторое критическое значение  $F_{\text{кр}}$ . Если же  $F > F_{\text{кр}}$ , то в некотором интервале значений  $X_2$  вблизи 0,5 величина  $\bar{G}^M$  становится положительной. Это означает, что компоненты не будут смешиваться однородно и раствор расслаивается. Например, из вида кривой 5 следует, что для этой ситуации расслаивание имеет место в интервале от  $i$  до  $ii$ .

Так как величина  $\bar{G}^M$  имеет максимум при  $X_2 = 0,5$ , то соответствующее значение  $F_M$  можно легко найти из уравнения

$$\bar{G}^M (X_2 = 0,5) = 0. \quad (12.131)$$

Используя уравнение (12.130), получаем

$$F_M = -4 \ln 0,5 = 2,7726. \quad (12.132)$$

Следует отметить, что жидкие смеси устойчивы не при любых значениях  $F < F_M$ , что также видно и из рис. 12.17. Применяя условие (11.30) к выражению (12.130) легко показать, что смеси будут устойчивы лишь при  $F \leq 2 = F_{\text{кр}}$ . При попадании значения  $F$  попадает в интервал между 2

и 2,7726, то могут наблюдаться метастабильные состояния: несмотря на отрицательную величину функции смешения Гиббса, смесь при некоторых составах может расслаиваться.

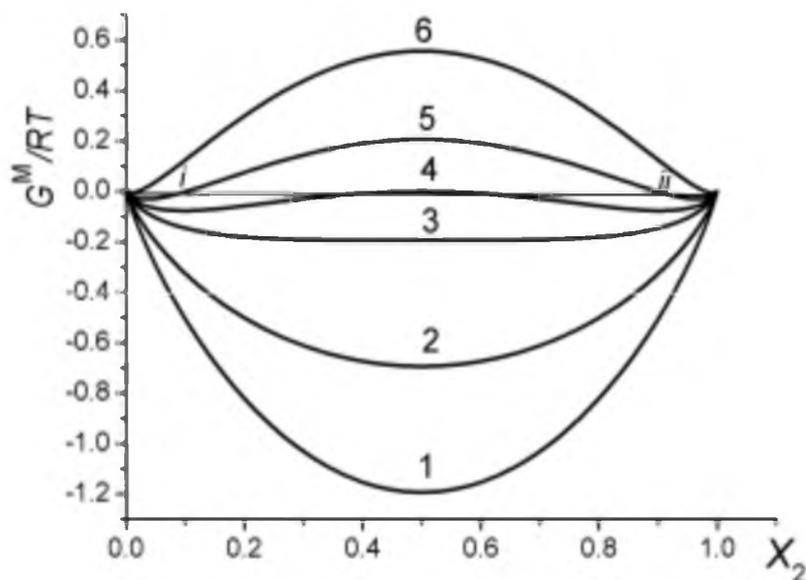


Рис. 12.17

Зависимость функции смешения Гиббса от состава при значениях параметра  $F$ , равных (снизу вверх):  $-2$ ;  $0$ ;  $2$ ;  $2,7726$ ;  $4$ ;  $6$ .

Найдем условия, налагаемые на параметр взаимодействия  $A$  условием регулярности раствора:  $\bar{S}^E = 0$ . С этой целью найдем величину  $\bar{S}^E$ , исходя из величины  $\bar{G}^E$ :

$$\bar{S}^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}^E}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p X_1 X_2. \quad (12.133)$$

Следовательно, величина  $\bar{S}^E$  не зависит от температуры, что, в свою очередь, означает, что теплота смешения регулярного раствора не зависит от температуры.

Перейдем к рассмотрению фазовых диаграмм регулярных растворов при  $T = \text{const}$ . Давление пара над раствором (кривая жидкости) определяется выражением

$$p = p_{10}(1 - X_2) \exp(FX_2^2) + p_{20}X_2 \exp[F(1 - X_2)^2]. \quad (12.134)$$

Проанализируем это уравнение на возможность существования экстремумов (напомним, что экстремумы на диаграммах давление — состав свидетельствуют об образовании азеотропов):

$$\frac{\partial p_1}{\partial X_2} = [2FX_2(1 - X_2) - 1]\{p_{10} \exp(FX_2^2) - p_{20} \exp[F(1 - X_2)^2]\}p. \quad (12.135)$$

Первый множитель обращается в нуль, если

$$X_2 = 1/2 \pm [1/4 - 1/(2F)]^{1/2}. \quad (12.136)$$

Из последнего уравнения видно, что реальные экстремумы могут существовать только при  $F > 2$ . Второй множитель обращается в нуль при

$$X_2 = 0.5[1 - (1/F)\ln(p_{10}/p_{20})]. \quad (12.137)$$

Так как величина  $X_2$  меняется только в пределах от 0 до 1, это налагает определенные ограничения на величину  $F$ :

$$|F| \geq |\ln(p_{10}/p_{20})|. \quad (12.138)$$

### 12.13. АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Атермальные растворы обычно характеризуются малыми значениями  $\overline{H}^E$ , которые в пределе можно положить равными нулю. Такая ситуация типична для растворов полимерных молекул в низкомолекулярных растворителях. В этих растворах давление пара растворителя очень сильно отклоняется от закона Рауля даже при очень малых значениях мольной доли полимера ( $\sim 0,001$ ). Это связано с тем, что полимерная молекула не представляет собой жесткого образования, и благодаря подвижности ее сегментов может занимать в растворе разнообразные конфигурации, что эквивалентно возрастанию эффективной молярной доли растворенного вещества. Детальное рассмотрение этого вопроса проведено в [6]. Мы же ограничимся простейшей системой.

Рассмотрим величину энтропии раствора полимера на очень простом примере. Для этого рассчитаем в рамках квазикристаллической модели число способов, которыми можно разместить гибкие полимерные молекулы в растворе. При этом будем полагать, что каждый мономерный сегмент полимерной молекулы и каждая молекула растворителя могут занимать только один из узлов квазикристаллической решетки. Для простоты предположим, что все полимерные молекулы имеют одну и ту же молекулярную массу и, следовательно, содержат одинаковое число мономерных единиц, которое обозначим через  $r$ .

Рассчитаем число способов, которым можно разместить  $k$ -ю молекулу полимера, если в растворе уже присутствует  $(k - 1)$  молекула. Ясно, что  $(k - 1)$  молекула занимает  $(k - 1)r$  узлов решетки. Для удобства расчета будем рассматривать раствор с постоянным числом узлов, равным числу Авогадро  $N_A$ . Таким образом, первый (концевой) сегмент  $k$ -й полимерной молекулы можно разместить в растворе  $[N_A - (k - 1)r]$  способами. Следующий сегмент можно было бы разместить  $Z$  способами ( $Z$  — координационное число), но часть мест может случайно оказаться занятыми сегментами полимерных молекул, введенных в раствор ранее. Доля этих случайно занятых полимерными молекулами узлов будет пред-

ставлять собой отношение занятых полимерными молекулами мест к общему числу узлов. Так как количество занятых узлов после введения первого сегмента  $k$ -й молекулы составляет  $(k-1)r+1$ , то доля свободных мест равна  $[(N_A - (k-1)r - 1)/N_A]$ . Таким образом, число возможных размещений первых двух сегментов полимерной молекулы будет составляет величину:  $[N_A - (k-1)r]Z[N_A - (k-1)r - 1]/N_A$ . Для третьего сегмента число возможных размещений составляет:  $(Z-1)[N_A - (k-1)r - 2]/N_A$ , где множитель  $(Z-1)$  (вместо  $Z$ ) учитывает, что одно место в координационной сфере уже занято предыдущим сегментом, а множитель  $[N_A - (k-1)r - 2]/N_A$  учитывает долю свободных мест в растворе. Продолжая аналогичным образом, получаем, что число размещений  $(W_K)$   $k$ -й полимерной молекулы равно

$$\begin{aligned} W_K &= \frac{1}{\sigma} [N_A - (k-1)r] \cdot Z \cdot \frac{N_A - (k-1)r - 1}{N_A} \cdot (Z-1) \cdot \\ &\frac{N_A - (k-1)r - 2}{N_A} \cdot \dots \cdot (Z-1) \cdot \frac{N_A - (k-1)r - (r-1)}{N_A} = \quad (12.139) \\ &= \frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \cdot \frac{[N_A - (k-1)r]!}{[N_A - kr]!}, \end{aligned}$$

где  $\sigma$  — число симметрии, равное 1 или 2, так как полимерные молекулы с последовательным соединением мономерных звеньев не могут обладать высокой симметрией. Общее число размещений  $(W)$  всех полимерных молекул, число которых обозначим через  $N_p$ , равно

$$\begin{aligned} W &= \frac{\prod_{k=1}^{N_p} W_K}{N_p!} = \frac{1}{N_p!} \left[ \frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \right]^{N_p} \times \\ &\times \frac{N_A!(N_A-r)!(N_A-2r)! \dots [N_A - r(N_p-1)]!}{(N_A-r)!(N_A-2r)! \dots [N_A - r(N_p-1)]!(N_A - rN_p)!} = \quad (12.140) \\ &= \frac{1}{N_p!} \left[ \frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \right]^{N_p} \cdot \frac{N_A!}{(N_A - rN_p)!}. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$N_A - rN_p = N_s, \quad (12.141)$$

где  $N_s$  — число молекул растворителя, выражение для  $W$  можно записать так:

$$W = \frac{1}{N_p!} \left[ \frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \right]^{N_p} \cdot \frac{(N_s + rN_p)!}{N_s!}. \quad (12.142)$$

Переходя к энтропии, находим

$$S = k \ln W = -k(N_p \ln \varphi_p + N_s \ln \varphi_s) - kN_p \psi, \quad (12.143)$$

где

$$\varphi_p = rN_p / (N_s + rN_p), \quad \varphi_s = N_s / (N_s + rN_p), \quad (12.144)$$

$$\psi = \ln[\sigma/(2r)] - (r - 2)\ln(Z - 1) + r - 1.$$

Величины  $\varphi_p$  и  $\varphi_s$  имеют простой физический смысл — это объемные доли веществ, присутствующих в растворе, в предположении, что отдельные сегменты полимерной молекулы и молекулы растворителя имеют один и тот же объем. Следует отметить, что рассчитанная величина энтропии относится не к одному молю раствора, а к его доли, равной  $(N_s + N_p)/(N_s + rN_p)$ . Следовательно, молярная энтропия раствора будет равна

$$\begin{aligned} \bar{S} &= S(N_s + rN_p)/(N_s + N_p) = \\ &= -R \left[ \frac{N_p}{N_s + N_p} \ln \varphi_p + \frac{N_s}{N_s + N_p} \ln \varphi_s \right] - R \frac{N_p}{N_s + N_p} \psi. \end{aligned} \quad (12.145)$$

Найдем теперь величину энтропии смешения. В случае чистого растворителя  $N_p = 0$  и  $N_s = N_A$ . Используя (12.50) для этой ситуации, находим, что молярная энтропия растворителя ( $\bar{S}_s^0$ ) равна

$$\bar{S}_s^0 = 0. \quad (12.146)$$

В случае чистого полимера  $N_s = 0$ ,  $N_p = N_A/r$ . Опять используя (12.50) для молярной энтропии чистого полимера ( $\bar{S}_p^0$ ), находим

$$\bar{S}_p^0 = -R\psi. \quad (12.147)$$

В итоге для молярной энтропии смешения получаем

$$\bar{S}^M = \bar{S} - \frac{N_p}{N_s + N_p} \bar{S}_p^0 = -R(X_p \ln \varphi_p + X_s \ln \varphi_s), \quad (12.148)$$

где

$$X_p = N_p/(N_s + N_p), \quad X_s = N_s/(N_s + N_p).$$

Для избыточной энтропии находим

$$\bar{S}^E = -R[X_p \ln(\varphi_p / X_p) + X_s \ln(\varphi_s / X_s)]. \quad (12.149)$$

Так как величина избыточной энтальпии равна нулю, для  $\bar{G}^E$  справедливо

$$\bar{G}^E = -T\bar{S}^E = RT[X_p \ln(\varphi_p / X_p) + X_s \ln(\varphi_s / X_s)]. \quad (12.150)$$

Учитывая далее, что

$$\varphi_p = rX_p/[1 + (r - 1)X_p], \quad \varphi_s = (1 - X_p)/[1 + (r - 1)X_p] \quad (12.151)$$

формулу для  $\bar{G}^E$  можно преобразовать к виду:

$$\bar{G}^E = RT\{X_p \ln r - \ln[1 + (r - 1)X_p]\}. \quad (12.152)$$

Из последнего равенства легко получить, например, выражение для коэффициентов активности молекул растворителя:

$$\ln \gamma_s = (r - 1)X_p / [1 + (r - 1)X_p]. \quad (12.153)$$

Если величина  $X_p$  мала, например,  $X_p = 0,01$ , и если величину  $r$  взять равной 101, то для величины  $\ln \gamma_s$  найдем,  $\ln \gamma_s = -0,192$ . Давление паров растворителя в этом случае будет составлять примерно 81 % от величины давления насыщенных паров над чистым растворителем, в то время как для идеального раствора это давление составляло бы 99 %. Таким образом, в случае атермальных растворов даже при очень малых значениях мольной доли полимера, величины отклонения от закона Рауля могут быть очень велики.

## 12.14. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСТВОРАХ

Рассмотрим химические процессы в растворах. Обратимся сначала к идеальным системам. Химический потенциал  $i$ -го растворенного вещества удобно определить в соответствии с выражением (10.67):

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln X_i. \quad (12.154)$$

Пусть в системе протекает реакция

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Константа равновесия для нее имеет вид

$$K_p = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT),$$

где величина

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^*$$

представляет собой стандартное изменение функции Гиббса в реакции.

При рассмотрении химических реакций в растворах в качестве параметра, определяющего содержание  $i$ -го вещества в системе, обычно используют не его мольную долю, а концентрацию  $C_i$ , которую зачастую выражают в единицах моль/л. В случае идеальных растворов все вещества, присутствующие в системе, имеют один и тот же мольный объем  $\bar{V}$ . Это означает, что в одном литре раствора находится  $V^\circ / \bar{V}$  молей вещества независимо от состава, где  $V^\circ = 1$  л. Если мольная доля  $i$ -го вещества  $X_i$ , то количество этого вещества в одном литре, или, иными словами, его концентрация, равна

$$C_i = X_i C^\circ V^\circ / \bar{V}, \quad (12.155)$$

где  $C^\circ = 1$  моль/л. Подставив величину  $X_i$  из этой формулы в (12.154), найдем выражение для химического потенциала компонента в зависимости от его концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\bar{V} / V^\circ) + RT \ln(C_i / C^\circ) = \mu_i' + RT \ln(C_i / C^\circ), \quad (12.156)$$

где

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\bar{V} / V^0) . \quad (12.157)$$

При записи выражений типа (12.156) величину  $C^0$  часто опускают, полагая  $C^0 = 1$  моль/л.

Величина  $RT \ln(\bar{V} / V^0)$  представляет собой изменение функции Гиббса в процессе разбавления одного моля вещества от чистого состояния, в котором оно занимает объем  $\bar{V}$ , до состояния с единичной концентрацией, в качестве которой в рассматриваемом случае используется величина  $C^0 = 1$  моль/л. Величина  $RT \ln(\bar{V} / V^0)$  может быть весьма значительной. Например, для воды при  $T = T^0$  ее значение равно  $RT \ln(\bar{V} / V^0) = RT \ln(0,018 / 1) = -9959$  Дж/моль.

Константа равновесия  $K_c$  в растворах имеет вид

$$\begin{aligned} K_C = \prod_i C_i^{v_i} &= \exp\{-[\Delta_r G^0(T, p) + \Delta v RT \ln(\bar{V} / V^0)] / RT\} = \\ &= \exp[-\Delta_r G^0(T, C^0) / (RT)], \end{aligned} \quad (12.158)$$

где

$$\Delta_r G^0(T, C^0) = \sum_i v_i \mu_i^*(T, C^0) . \quad (12.159)$$

Величину  $\Delta_r G^0(T, C^0)$  можно рассчитать с помощью функции Гиббса в виде разности по стандартным состояниям с единичной концентрацией для участвующих в реакции веществ.

Следует отметить, что, в отличие от газовой фазы, величина разности функций Гельмгольца по стандартным состояниям мало отличается от аналогичной разности функций Гиббса:

$$\Delta_r A^0(T, C^0) = \Delta_r G^0(T, C^0) - \Delta n p \bar{V} . \quad (12.160)$$

Величина  $p \bar{V}$  обычно невелика. Например, для воды при  $p = 1$  бар ее значение составляет 1,8 Дж/моль. Этой величиной в большинстве случаев можно пренебречь по сравнению с  $RT$ . Поэтому можно приближенно полагать, что

$$\Delta_r A^0(T, C^0) \approx \Delta_r G^0(T, C^0) . \quad (12.161)$$

Зависимость констант равновесия  $K_x$  и  $K_c$  от температуры и давления определяется следующими уравнениями:

$$\left( \frac{\partial \ln K_X}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} , \quad (12.162)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_X}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta_r V^0}{RT^2} , \quad (12.163)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} - \Delta v \left( \frac{\partial \ln \Delta_r V^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} - \Delta v \alpha , \quad (12.164)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta_r V^0}{RT} - \Delta v \left(\frac{\partial \ln \Delta_r V^0}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta_r V^0}{RT} + \Delta v \beta, \quad (12.165)$$

где

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_i^* \quad (12.166)$$

— стандартное изменение энтальпии в реакции;

$$\Delta_r V^0 = \sum_i \nu_i V_i^* \quad (12.167)$$

— стандартное изменение объема в реакции; причем в случае идеальных растворов

$$\Delta_r V^0 = \sum_i \nu_i \bar{V}, \quad (12.168)$$

$\alpha$  — изобарный коэффициент расширения растворителя, равный

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln \bar{V}}{\partial T}\right)_p, \quad (12.169)$$

$\beta$  — изотермический коэффициент сжатия, равный

$$\beta = -\left(\frac{\partial \ln \bar{V}}{\partial p}\right)_T. \quad (12.170)$$

Из (12.164) видно, что произведение величин  $RT^2$  и  $\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_p$  уже не

равно стандартному изменению внутренней энергии в реакции  $\Delta_r U^0$ . Значение этого произведения зависит не только от параметров реакции, но и от способности растворителя к расширению при нагревании. Аналогичные рассуждения вытекают и из рассмотрения второго уравнения в (12.54). Величины  $\alpha$  и  $\beta$  для ряда веществ приведены в таблице, в которой отобраны значения изобарного коэффициента расширения  $\alpha$  и изотермического коэффициента сжатия  $\beta$  для некоторых веществ.

Таблица 12.1

**Коэффициенты изобарного расширения  $\alpha$   
и изотермического сжатия  $\beta$  для некоторых веществ.**

Вещество	$\alpha \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$	$\beta \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$
Вода	0,207	48
Метанол	1,259	104
Бензол	1,237	92
Медь	0,048	0,55

Используя данную таблицу, можно сравнить значения  $\frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$  и  $\Delta\nu\alpha$ , а также  $\frac{\Delta_r V^0}{RT}$  и  $\Delta\nu\beta$ . Например, предположим, что стандартное изменение энтальпии в реакции составляет 100 кДж/моль и  $T \sim 300\text{К}$ . Тогда для величины  $\frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$  получим значение  $\sim 10^{-1}\text{К}^{-1}$ , а для  $\Delta\nu\alpha \sim \alpha \sim 10^{-3}\text{К}^{-1}$ .

Таким образом, в большинстве случаев термическим расширением растворителя можно пренебречь.

Перейдем к сравнению следующей пары величин. Для определенности примем, что значение  $\Delta_r V^0$  близко к величине молярного объема воды и равно 18 см<sup>3</sup>. Тогда для величины  $\frac{\Delta_r V^0}{RT}$  получим  $\sim 10^{-3}$  бар<sup>-1</sup>, а для  $\Delta\nu\beta \sim 10^{-4}$  бар<sup>-1</sup>. Следовательно, влияние сжимаемости растворителя может быть несущественным, но это нужно специально проверять.

В случае неидеальных растворов необходимо учитывать отличие коэффициентов активности от единицы и использовать точные уравнения

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i X_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^0(T, p) / RT], \quad (12.171)$$

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i C_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^0(T, p) / RT]. \quad (12.172)$$

Напомним, что активности и коэффициенты активности в этих формулах не идентичны.

В случае использования константы равновесия  $K_c$  для неидеальных растворов в качестве стандартного состояния удобно выбирать гипотетический идеальный раствор с концентрацией 1 моль/л, в котором взаимодействие молекул растворенного вещества друг с другом отсутствует, а взаимодействие с молекулами растворителя остается. В этом случае коэффициент активности будет учитывать только взаимодействие молекул растворенного вещества между собой.

Если система снабжена специальным устройством для получения полезной работы, то, используя выражения (12.154) или (12.156) можно легко по аналогии с (7.27) получить выражение для величины полезной работы в обратимом процессе для реакции, протекающей в идеальной системе:

$$w'_{\text{пол}} = \Delta G_{T,p} = -RT \sum_i n_{i0} \ln(X_{i0} / X_i) + \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^* + RT \ln X_i) \quad (12.173)$$

$$w'_{\text{пол}} = \Delta G_{T,p} = -RT \sum_i n_{i0} \ln(C_{i0} / C_i) + \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^* + RT \ln C_i)$$

Если реакция достигает равновесия, то тогда

$$w'_{\text{пол}} = -RT \sum_i n_{i0} \ln(X_{i0} / X_{i,\text{равн}}), \quad (12.174)$$

$$w'_{\text{пол}} = -RT \sum_i n_{i0} \ln(C_{i0} / C_{i,\text{равн}}),$$

где  $X_{i0}$  ( $C_{i0}$ ) и  $X_{i,\text{равн}}$  ( $C_{i,\text{равн}}$ ) — начальная и равновесная мольная доля (концентрация)  $i$ -го компонента соответственно.

Если система не идеальна, то

$$w'_{\text{пол}} = -RT \sum_i n_{i0} \ln(a_{i0} / a_i) + \xi \sum_i v_i (\mu_i^* + RT \ln a_i). \quad (12.175)$$

Если реакция достигает равновесия, то тогда концентрации заменяют на активности:

$$w'_{\text{пол}} = -RT \sum_i n_{i0} \ln(a_{i0} / a_{i,\text{равн}}), \quad (12.176)$$

где  $a_i$ ,  $a_{i0}$  и  $a_{i,\text{равн}}$  — активности  $i$ -го компонента на некоторой стадии процесса, в исходном состоянии и после достижения состояния равновесия соответственно.

Уравнение изотермы реакции в растворах в общем случае записывается в виде

$$\frac{\partial W'_{\text{макс}}}{\partial \xi} = RT(\ln K_a - \ln Q), \quad (12.177)$$

где величина  $K_a$  определяется уравнениями (12.171) или (12.172), а величина  $Q$  представляет собой произведение реакции:

$$Q = \prod_i a_i^{v_i}. \quad (12.178)$$

## 12.15. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Нахождение коэффициентов активности — важнейшая задача для описания реальных термодинамических систем.

### 12.15.1. Общая характеристика методов измерения коэффициентов активности

Все методы, используемые для определения коэффициентов активности, можно разделить на прямые и косвенные. Прямые методы основаны на измерении равновесных физических величин, позволяющих непосредственно рассчитывать значения коэффициентов активности. К ним относятся: метод измерения давления пара, коэффициентов распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, ЭДС в электрохимических элементах и т.д. В косвенных методах коэффициент активности одного компонента смеси рассчитывают через известные коэффициенты активности другого компонента путем интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема. Далее будут приведены некоторые примеры по методам измерения коэффициентов активности.

12.15.2. *Определение коэффициентов активности по парциальному давлению пара*

Обычно используют два метода стандартизации значений коэффициентов активности: в симметричной и в несимметричной системах сравнения.

Рассмотрим двухкомпонентную систему. В случае симметричной системы сравнения полагают, что активности и коэффициенты активности чистых компонентов равны единице:

$$a_i = 1, \quad \gamma_i = 1. \quad (12.179)$$

В этой ситуации давление пара  $i$ -го компонента описывается уравнением

$$p_i = a_i p_{i0} = X_i \gamma_i p_{i0}. \quad (12.180)$$

Из него видно, что

$$a_i = p_i / p_{i0}, \quad \gamma_i = p_i / (X_i p_{i0}) = p_i / p_{i,ид}, \quad (12.181)$$

где  $p_{i,ид}$  — парциальное давление  $i$ -го компонента над идеальным раствором. В симметричной системе сравнения предполагается, что в случае идеального раствора оба компонента подчиняются закону Рауля. Симметричный метод измерения коэффициентов активности проиллюстрирован на рисунке 12.18 на примере второго компонента.

В случае несимметричной системы сравнения предполагается, что у первого компонента, именуемого растворенным веществом, коэффициент активности равен единице в бесконечно разбавленном состоянии, а у второго вещества, именуемого растворителем, коэффициент активности равен единице в чистом состоянии. Итак,

$$p_1 = a_1 / K_\Gamma = \gamma_1^* X_1 / K_\Gamma, \quad p_2 = a_2 p_{20} = \gamma_2^* X_2 p_{20}, \quad (12.182)$$

а для коэффициентов активности получаем

$$\gamma_1^* = p_1 K_\Gamma / X_1 = p_1 / p_{1,ид}, \quad \gamma_2^* = p_2 / (X_2 p_{20}) = p_2 / p_{2,ид}. \quad (12.183)$$

Таким образом, в случае несимметричной системы сравнения первое вещество следует закону Генри, а второе — закону Рауля.

Связь между  $\gamma_i$  и  $\gamma_i^*$  легко найти из условия, что величина давления  $p_i$  не зависит от системы нормировки коэффициента активности:

$$p_i = X_i \gamma_i p_{i0} = \gamma_i^* X_i / K_\Gamma. \quad (12.184)$$

Отсюда получаем

$$\gamma_i^* / \gamma_i = p_{i0} K_\Gamma. \quad (12.185)$$

Следовательно, величины  $\gamma_i$  и  $\gamma_i^*$  отличаются друг от друга на постоянный множитель.

Таким образом, в несимметричной системе сравнения коэффициент активности первого чистого вещества равен:

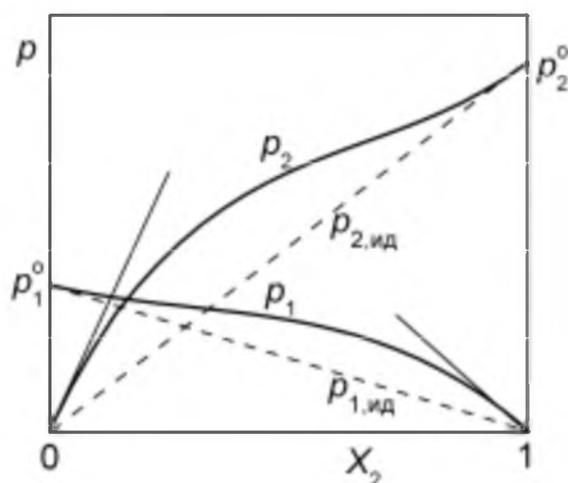


Рис. 12.18

Схема определения коэффициентов активности в симметричной ( $p_2$  сравнивается с  $p_{2,ид}$ ) и несимметричной ( $p_1$  сравнивается с  $p_{1,ид}$ ) системах сравнения

$$\gamma_1^* = p_{10} K_{\Gamma}. \quad (12.186)$$

Симметричную систему зачастую используют при рассмотрении смесей органических жидкостей, а несимметричную — при анализе растворов газов, солей и т.д.

### 12.15.3. Применение коэффициента распределения вещества между несмешивающимися фазами

Коэффициент распределения исследуемого вещества между двумя несмешивающимися фазами, например,  $\text{CCl}_4$  ( $\alpha$  фаза) и вода ( $\beta$  фаза) определяют выражением

$$K = a_{\alpha}/a_{\beta}, \quad (12.187)$$

где  $a_{\alpha}$  и  $a_{\beta}$  — активности вещества, растворенного в  $\text{CCl}_4$  и в  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

Это выражение легко следует из равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах. Действительно,

$$\mu_{\alpha}^* + RT \ln a_{\alpha} = \mu_{\beta}^* + RT \ln a_{\beta}. \quad (12.188)$$

Из этого уравнения следует

$$K = a_{\alpha}/a_{\beta} = C_1 \gamma_1 / (C_2 \gamma_2). \quad (12.189)$$

Если известен коэффициент активности, например для первой фазы, то, зная  $K$ , можно рассчитать значение  $\gamma_2$ . Обычно поступают так. Для неводной фазы при малых концентрациях в области применимости закона Рауля для идеальных систем неэлектролиты часто имеют значение  $\gamma_1$ , близкое к единице. Следовательно,

$$K = C_1 / (C_2 \gamma_2). \quad (12.190)$$

Далее измеряют зависимость  $C_1/C_2$  при различных концентрациях и экстраполируют полученные значения к нулевым концентрациям. Полученную в результате экстраполяции величину принимают за значение константы равновесия  $K$ , которую и используют далее при расчете величины  $\gamma_2$ .

#### 12.15.4. Косвенные методы определения коэффициентов активности

Косвенные методы основаны на применении уравнения Гиббса — Дюгема. Согласно уравнению Гиббса — Дюгема (10.75),

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (12.191)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln \frac{\gamma_1(X_2)}{\gamma_2(X_2 = 1)} = - \int_{\bar{X}_2}^{\bar{X}_1} (X_2 / X_1) d \ln \gamma_2. \quad (12.192)$$

Для расчета величины  $\ln \frac{\gamma_1(X_2)}{\gamma_2(X_2 = 1)}$  обычно строят зависимость

$X_2/X_1$  от  $\ln \gamma_2$  и численно интегрируют эту функцию. К сожалению, величина  $X_2/X_1 \rightarrow \infty$  при  $X_2 \rightarrow 1$ , и это резко снижает точность косвенных методов расчета коэффициентов активности (рис. 12.19).

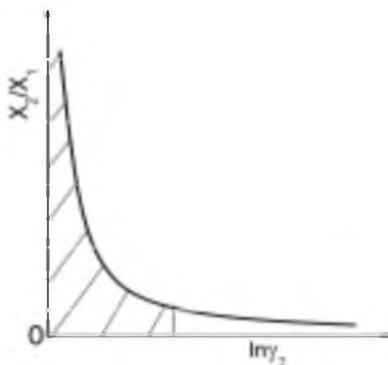


Рис. 12.19

Косвенный метод определения коэффициента активности растворенного вещества. Заштрихованная площадь численно равна интегралу в правой части уравнения (12.192)

#### 12.15.5. Изопиестический метод измерения коэффициентов активности

В изопиестическом методе поступают следующим образом. Предположим, что имеется два раствора двух нелетучих компонентов в каком-либо растворителе, например  $KCl$  и  $MgCl_2$  в воде. Равновесное давление пара воды над этими растворами различное. Если теперь эти два раствора, находящиеся в двух разных сосудах, поместить в закрытую камеру и выдержать некоторое время при постоянной температуре, то над обоими растворами установится одинаковое давление пара, так как вода перейдет из того сосуда, над которым исходное давление пара воды было больше, в другой сосуд с меньшим давлением пара. Этот переход

воды продолжается до тех пор, пока химические потенциалы паров воды над обоими растворами и жидкой воды в обоих растворах не станут равными

$$\mu_{\text{ж}}^* + RT \ln a_1 = \mu_{\text{п}}^0 + RT \ln p = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln a_2, \quad (12.193)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — активности воды в обоих сосудах. Следовательно, при этом

$$a_1 = a_2. \quad (12.194)$$

Измеряя массу воды после установления равновесия в каждом из сосудов, находим концентрацию растворенных веществ и молярную долю воды. Таким образом, можно определить отношение коэффициентов активности воды в различных сосудах, так как из последнего уравнения следует

$$X_1 \gamma_1 = X_2 \gamma_2 \quad (12.195)$$

и

$$\gamma_1 / \gamma_2 = X_2 / X_1. \quad (12.196)$$

Коэффициенты активности растворенных веществ находят непрямым образом в соответствии с (12.192).

### 12.16. КРИТЕРИЙ РЕДЛИХА — КИСТЕРА (КРИТЕРИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СООТВЕТСТВИЯ)

Критерий Редлиха — Кистера представляет собой интегральный критерий, позволяющий проверить согласованность данных по величинам  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  двухкомпонентных систем.

Избыточная функция Гиббса двухкомпонентной системы определяется выражением

$$\bar{G}^E = RT(X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2). \quad (12.197)$$

Это уравнение удобно записать так:

$$\bar{G}^E / RT = (X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2). \quad (12.198)$$

Дифференциал этого выражения равен

$$d(\bar{G}^E / RT) = dX_1 \ln \gamma_1 + dX_2 \ln \gamma_2 + X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2. \quad (12.199)$$

Учитывая, что, согласно уравнению Гиббса — Дюгема (10.75),

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (12.200)$$

получаем

$$d(\bar{G}^E / RT) = dX_1 \ln \gamma_1 + dX_2 \ln \gamma_2. \quad (12.201)$$

Учитывая, что  $dX_1 = -dX_2$ , находим

$$d(\bar{G}^E / RT) = \ln(\gamma_2 / \gamma_1) dX_2. \quad (12.202)$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$\begin{aligned} \int_0^1 \ln(\gamma_2 / \gamma_1) dX_2 &= \int_0^1 d(\bar{G}^E / RT) = \\ &= [\bar{G}^E(X_1 = 1) - \bar{G}^E(X_2 = 1)] / RT = \\ &= (RT \ln \gamma_{20} - RT \ln \gamma_{10}) / RT = \ln(\gamma_{20} / \gamma_{10}), \end{aligned} \quad (12.203)$$

где  $\gamma_{20}$  и  $\gamma_{10}$  — коэффициенты активности чистых веществ. Если, как это часто принимают,

$$\gamma_{20} = \gamma_{10} = 1, \quad (12.204)$$

то в результате

$$\int_0^1 \ln(\gamma_2 / \gamma_1) dX_2 = 0. \quad (12.205)$$

Уравнение (12.205) называют интегральным критерием Редлиха — Кистера.

Следует отметить, что из (10.75) для двухкомпонентной системы вытекает равенство

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dX_2} / \frac{d \ln \gamma_2}{dX_2} = -X_2 / X_1, \quad (12.206)$$

что можно рассматривать в качестве дифференциального критерия согласованности данных по величинам  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ .

Таким образом, для анализа согласованности данных можно использовать два критерия: интегральный и дифференциальный.

## Литература

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1956. С. 509.
2. Kern D. M. The Hydration of Carbon Dioxide. J. Chem. Educ., Vol. 37, 1960. P. 14–23. DOI: 10.1021/ed037p14/
3. Standard Transformed Formation Properties of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions at Specified pH. J. Phys. Chem. Vol. 99, 1995. P. 12028–12034. DOI: 10.1021/j100027a051.
4. Alberty R. A. Apparent Equilibrium Constants and Standard Transformed Gibbs Energies of Biochemical Reactions Involving Carbon Dioxide // Arch. Biochem. Biophys. Vol. 348, 1997, No. 1, pp. 116–124. DOI:10.1006/abbi.1997.0403
5. Handbook of Chemistry and Physics, 90<sup>th</sup> edition, N. Y.: CRC Press, 2009–2010.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 440.

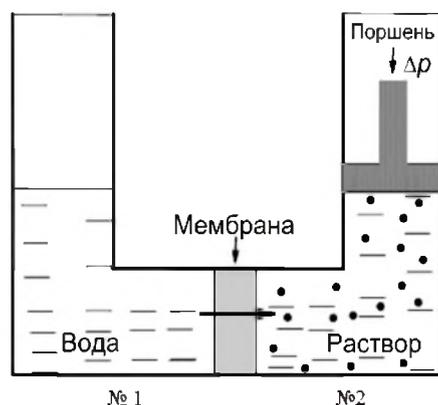
# ГЛАВА 13

## ОСМОТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 13.1. ЯВЛЕНИЕ ОСМОСА

Явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель и разделяющие чистый растворитель и раствор (или растворы с различной концентрацией).

Рассмотрим систему, состоящую из чистого растворителя и раствора, разделенных полупроницаемой мембраной (рис. 13.1), на примере воды (раствор №1) и водного раствора (№2). В качестве раствора можно рассматривать морскую воду.



**Рис. 13.1**

*Осмоз через полупроницаемую мембрану. Точки в правой части изображают молекулы растворенного вещества*

Вода из левой части изображенного на рисунке 13.1 устройства будет проникать через мембрану в правую часть. Можно предложить несколько вариантов объяснения этого явления:

а) концентрация воды в правой части меньше, чем в левой части. Система стремится к равновесию, которое приведет к выравниванию концентраций;

б) химический потенциал воды в левой части больше химического потенциала воды в правой части ввиду различия в концентрациях. Система стремится к равновесию, в котором разность химических потенциалов воды по обе стороны мембраны равна нулю;

в) число вариантов размещения растворенных молекул среди молекул воды в правой части при поступлении воды возрастает, или, иначе, в этом процессе происходит рост энтропии. Именно это (вариант «в») является двигателем процесса выравнивания концентраций. Химические потенциалы не являются двигателем процесса. Химические потенциа-

лы — удобный математический прием описания осмотического процесса.

Для получения осмотической работы к правой части прикладывают давление  $\Delta p$ .

### 13.2. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Система (рис. 13.1) не находится в состоянии равновесия ввиду различия химических потенциалов воды в левой и правой частях устройства. Химический потенциал пресной воды  $\mu_1$  равен химическому потенциалу чистой воды  $\mu^\circ$  в стандартном состоянии:

$$\mu_1 = \mu^\circ. \quad (13.1)$$

Химический потенциал воды в правой части ( $\mu_2$ ) имеет вид

$$\mu_2 = \mu^\circ + \int_{p^\circ}^p \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} dp + RT \ln a_2,$$

где  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  — мольный объем воды,  $\text{м}^3/\text{моль}$ . Предполагая, что вода практически не сжимаема, получаем:

$$\mu_2 = \mu^\circ + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \Delta p + RT \ln a_2, \quad (13.2)$$

где  $\Delta p = p - p^\circ$ . Величина  $a_2$  представляет собой активность воды в растворе:

$$a_2 = \gamma_2 X_2, \quad (13.3)$$

где  $X_2$  — мольная доля воды в растворе,  $\gamma_2$  — коэффициент активности воды в растворе.

Концентрация воды в растворе ниже концентрации воды в чистой воде, и поэтому  $a_2 < 1$ . При отсутствии гидростатического давления ( $\Delta p = 0$ )  $\mu_2 < \mu_1$ , и вода из левого столбца будет поступать в правый столбец. Предполагается, что мембрана пропускает только воду. Процесс перехода воды останавливается, если с помощью поршня к жидкости в правом столбце приложить такое давление ( $\Delta \tilde{p}$ ), при котором химические потенциалы воды в левой и правой частях выравниваются:

$$\mu^\circ = \mu^\circ + \Delta \tilde{p} \cdot \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln a_2. \quad (13.4)$$

Отсюда получаем:

$$\Delta \tilde{p} = -(RT / \bar{V}) \ln a_2. \quad (13.5)$$

Давление, численно определяемое выражением (13.5), называется осмотическим  $\Delta\Pi$  (Па) в соответствии с определением, принятым ИЮПАК.

$$\Delta\Pi = \Delta \tilde{p} = -(RT / \bar{V}) \ln a_2. \quad (13.6)$$

В случае идеальных растворов, проводя простые преобразования (13.6), можно получить следующее выражение для осмотического давления:

$$\Delta\Pi = C_s RT, \quad (13.7)$$

где  $C_s$  — концентрация растворенного вещества (ионов соли в морской воде) в растворе, моль/м<sup>3</sup>. Таким образом, осмотическое давление представляет собой величину, зависящую от концентрации растворенного вещества и температуры. Осмотическое давление можно рассматривать как приближенное выражение концентрации растворенного вещества в единицах давления. Концентрация ионов в морской воде равна примерно 1,2 М [1]. Считается, что осмотическое давление морской воды близко к 27 атм [1]. Осмотическое давление не проявляется в виде реального давления, как, например, гидростатическое давление. Давление на дно в заполненном стакане с морской водой лишь незначительно отличается от давления в стакане, заполненном чистой водой (в силу различия в плотности жидкостей). Осмотическое давление нельзя представлять как реальное давление растворенных ионов в морской воде. В этом случае купание в море стало бы невозможным. Поэтому осмотическое давление только численно равно гидростатическому давлению, определяемому выражениями (13.6) и (13.7), не являясь гидростатическим давлением.

Осмотическим давлением часто называют гидростатическое давление, возникающее в процессе осмоса. Например, природные клетки, помещенные в чистую воду, набухают из-за реального гидростатического давления, возникающего в результате осмотического проникновения воды внутрь клеток [2]. Например, в клетках крови человека осмотическое давление составляет 7,6 атм, причем 60% этого давления создается NaCl [2, с. 281]. Чтобы предотвратить разрушение клеток, инъекции проводят с помощью физиологического раствора с концентрацией NaCl 0,9% (0,15 моль/л).

Для описанного возникающего в процессе осмоса гидростатического давления, которое представляет собой разность давлений внутри клетки и во внешней среде, гораздо лучше подходит термин не «осмотическое», а «гидроосмотическое давление»  $p_{ho}$  или  $\Delta p_{ho}$ . Термин «гидроосмотическое давление» обозначает гидростатическое давление, возникающее в результате осмотического процесса. Раствор внутри клетки теперь можно охарактеризовать двумя видами давлений: осмотическим — оно характеризует концентрацию растворенных молекул в клеточном растворе — и гидроосмотическим ( $\Delta p_{ho}$ ), которое равно разности реальных давлений внутри клетки и в окружающей среде. Гидроосмотическое давление может меняться в широких пределах, вплоть до осмотического давления.

Различие в концентрациях растворенных веществ в двух растворах, разделенных полупроницаемой мембраной, является причиной транспорта воды из раствора с меньшей концентрацией растворенных веществ в раствор с большей концентрацией, но это не означает, что осмотическое

давление является движущей силой транспорта воды. Тем не менее, в большинстве работ, посвященных осмотической работе, используется идея об осмотическом давлении как о движущей силе [1, 3–5]. Например, для системы, изображенной на рисунке 13.1, поток воды ( $J_w$ ) слева направо через мембрану описывается выражением [3–5]

$$J_w = A_w(\Delta\Pi - \Delta p), \quad (13.8)$$

где  $A_w$  — проницаемость мембраны. Эта формула создает впечатление, что поток воды возникает в результате действия двух противоположно направленных сил: со стороны чистой воды — за счет осмотического давления, со стороны раствора — за счет приложенного гидростатического давления. Однако осмотическое давление чистой воды равно нулю. Осмотическое давление  $\Delta\Pi$  характеризует раствор, но поток воды направлен от чистой воды к раствору. Осмотическое давление никак не может вызвать движение воды слева направо.

На самом деле выражение (13.8) возникает при описании диффузии воды из левого столбца жидкости в правый [6, 7].

Движение воды слева направо будет приводить к увеличению высоты столба жидкости в правом колене. В результате в правой части будет расти гидроосмотическое давление, и одновременно будет происходить разбавление раствора и уменьшение осмотического давления.

Величину осмотического давления можно определить, зная активность растворителя в растворе. Величину  $a_2$  можно рассчитать, если известно давление пара растворителя над раствором. Тогда

$$\Delta\Pi = -RT \ln(p_{\text{пара}} / p_{0,\text{пара}}) / \bar{V}, \quad (13.9)$$

где  $p_{\text{пара}}$  — давление паров растворителя над раствором, а  $p_{0,\text{пара}}$  — давление над чистым растворителем. Таким образом, величина осмотического давления прямо связана с величиной активности растворителя в растворе.

Осмотические процессы применяются для получения пресной воды из морской. В этом случае используется «обратный осмос», когда давление в правой части (рис. 13.1) над соленой водой превышает осмотическое давление, иногда довольно значительно. В этой ситуации из правой части в левую часть поступает пресная вода.

Возможность получения работы за счет осмотических процессов будет рассмотрена ниже.

### 13.3. ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Под величиной осмотического коэффициента  $g$  понимают отношение

$$g = \Delta\Pi / \Delta\Pi_{\text{ид}}, \quad (13.10)$$

где  $\Delta\Pi$  — реальное осмотическое давление, а  $\Delta\Pi_{\text{ид}}$  — осмотическое давление в идеальном растворе с той же концентрацией растворенного вещества. Зная коэффициент  $g$ , можно получить информацию о коэффициенте активности растворенного вещества:

$$\Delta\Pi = -(RT / \bar{V}) \ln a_2 = g\Delta\Pi_{\text{ид}} = -gRT \ln X_2 / \bar{V}. \quad (13.11)$$

Отсюда получаем

$$\ln a_2 = g \ln X_2, \quad (13.12)$$

или

$$\ln \gamma_2 = (g - 1) \ln X_2. \quad (13.13)$$

Для связи осмотического коэффициента  $g$  с  $\gamma_1$  (коэффициентом активности растворенного вещества) воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема (10.75). Подставляя в него правую часть выражения (13.13), находим:

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d[(g - 1) \ln X_2] = 0. \quad (13.14)$$

Отсюда

$$d \ln \gamma_1 = -(X_2 / X_1) d[(g - 1) \ln X_2]. \quad (13.15)$$

Интегрируя (13.15), можно рассчитать  $\gamma_1$ :

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{X_2} (X_2 / X_1) d[(g - 1) \ln X_2]. \quad (13.16)$$

### 13.4. ОСМОТИЧЕСКАЯ РАБОТА

Явление осмоса позволяет, в принципе, получать работу. Для получения осмотической работы к правой части системы (рис. 13.1) прикладывается давление  $\Delta p$ , которое меньше осмотического. Проникающая через мембрану вода увеличивает объем раствора в правой части на величину  $\Delta V$ , что сопровождается выполнением работы на величину  $\Delta p \Delta V$ . Максимальная работа совершается при равенстве приложенного давления осмотическому:  $\Delta p = \Delta \Pi$ , что соответствует обратимому процессу. Обратимость процесса обеспечивается мембраной. Обратимая работа максимальна, но поток воды практически равен нулю. Для еще большего увеличения работы можно было бы приложить к соленой части давление, превышающее осмотическое. Но в этом случае система будет обеспечивать переход воды из соленой части в пресную. Система не будет производить энергию. Получение работы в объеме, превышающим объем обратимой работы, невозможно.

В первый момент при осмотическом смешении растворов температура уменьшается, т. к. молекулы воды, переходя из мембраны в соленую воду, вынуждены затрачивать внутреннюю энергию на совершение работы по расширению объема соленого раствора. Источником энергии для выполнения этой работы может служить только термическая энергия смешивающихся растворов, т. к. другие источники энергии в системе отсутствуют.

При обратимом смешении идеальных растворов полная энтропия, которая представляет собой сумму энтропий системы и термостата, сохраняется (см. уравнение (7.17)). Энтропия растворов при смешении рас-

тет. Сохранение суммарной энтропии возможно только в том случае, если энтропия термостата уменьшается на такую же величину. Термостат обладает только термической энергией. Поэтому энтропия термостата может уменьшиться только при передаче теплоты смешивающимся растворам. Вся переданная растворам теплота будет компенсировать уменьшение внутренней энергии смешивающихся растворов. В результате произойдет восстановление исходной температуры. Энергия, затрачиваемая на выполнение обратимой работы, равна изменению энтальпии термостата и изменению функции Гиббса при смешении воды и раствора [6].

Произведенная работа приводит к увеличению потенциальной энергии соленого раствора на эту же величину  $\Delta p \Delta V$ . В реальных устройствах возникший дополнительный объем воды направляется на турбину, производящую электроэнергию. Этот процесс получения энергии носит название *Pressure Retarded Osmosis* или, сокращенно, *PRO* [1, 3–5]. Поток пресной воды в соленый раствор рассмотрен в [6, 7].

Оценим изменение температуры водных растворов, возникающих при обратимом процессе смешения с совершением обратимой работы. Растворы будем считать идеальными. Сразу после обратимого смешения происходит охлаждение смешанной воды, а затем температура смешанной воды может повыситься до температуры окружения в процессе теплопередачи. Будем считать, что передача тепла от окружающей среды к водным растворам происходит очень медленно, что позволяет оценить величину максимального охлаждения. Все жидкости будем считать идеальными. Рассчитаем изменение температуры при обратимом смешении одного литра морской воды с некоторым количеством молей ( $N_1$ ) пресной воды. Один литр соленой морской воды содержит 55,5 молей молекул ( $N_0$ ), среди которых находится  $n$  молей ионов. Будем считать, что  $n \approx 1,2 \text{ М}$  [1].

При смешении происходит изменение функции Гиббса воды и растворенных ионов:

$$\Delta G(\text{смешения}) = \Delta G(\text{смешения, ионы}) + \Delta G(\text{смешения, вода}). \quad (13.17)$$

Изменение функции Гиббса для ионов имеет вид:

$$\Delta G(\text{смешения, ионы}) = n(\mu_{\text{ионы}}^{\circ} + RT \ln \frac{n}{N_0 + N_1}) - n(\mu_{\text{ионы}}^{\circ} + RT \ln \frac{n}{N_0}), \quad (13.18)$$

где  $\mu_{\text{ионы}}^{\circ}$  — стандартный химический потенциал ионов в воде,  $N_1$  — количество молей воды, поступившей в соленый раствор,  $\frac{n}{N_0 + N_1}$  — мольная доля ионов в образовавшейся смеси соленой и пресной воды,  $\frac{n}{N_0}$  — мольная доля ионов в исходной соленой воде. Считая, что  $n \ll N_0$ , получим:

$$\Delta G(\text{смешения, ионы}) \approx -nRT \ln \alpha, \quad (13.19)$$

где  $\alpha$  — коэффициент разбавления, равный:

$$\alpha = \frac{N_0 + N_1}{N_0}. \quad (13.20)$$

Аналогичным образом рассмотрим изменение функции Гиббса для воды в водном растворе при обратимом смешении.

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{смешения, вода}) = & (N_0 - n + N_1)(\mu_{\text{вода}}^0 + RT \ln \frac{N_0 - n + N_1}{N_0 + N_1}) \\ & - (N_0 - n)(\mu_{\text{вода}}^0 + RT \ln \frac{N_0 - n}{N_0}) - N_1 \mu_{\text{вода}}^0 \end{aligned} \quad (13.21)$$

где  $\mu_{\text{вода}}^0$  — стандартный химический потенциал чистой воды,  $\frac{N_0 - n + N_1}{N_0 + N_1}$  — мольная доля воды в образованной смеси соленой и пресной воды,  $\frac{N_0 - n}{N_0}$  — мольная доля воды в соленой воде. Считая, что  $n \ll N_0$ , получим, что

$$\Delta G(\text{смешения, вода}) \cong -nRT x_{\text{ионы}} \frac{\alpha - 1}{\alpha}, \quad (13.22)$$

где  $x_{\text{ионов}}$  — мольная доля ионов в соленой воде, равная  $n/N_0$ . Итак, изменение функции Гиббса равно

$$\Delta G(\text{смешения}) \cong -nRT \ln \alpha - nRT x_{\text{ионы}} \frac{\alpha - 1}{\alpha}. \quad (13.23)$$

Этот же результат — уравнение (13.23) — можно получить, и рассматривая изменение энтропии при смешении в рамках статистического подхода. При смешении энтропия возрастает. Возрастание энтропии связано в рассматриваемых системах с тем, что при поступлении пресной воды в соленую воду происходит возрастание числа размещений молекул растворенного вещества (или, что эквивалентно, молекул растворителя). Это изменение энтропии можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{C_{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_1}^{\tilde{n}}}{C_{\tilde{N}_0}^{\tilde{n}}} \right) = k \ln \left( \frac{C_{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_1 - \tilde{n}}^{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_1 - \tilde{n}}}{C_{\tilde{N}_0 - \tilde{n}}^{\tilde{N}_0 - \tilde{n}}} \right), \quad (13.24)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\tilde{N}_0$  — суммарное число молекул растворителя и ионов в соленом растворе в объеме 1 л,  $\tilde{N}_1$  — число молекул воды, добавленных к 1 л соленого раствора,  $\tilde{n}$  — число ионов в соленом растворе,  $C_{\tilde{N}_0}^{\tilde{n}}$  — число размещений  $\tilde{n}$  ионов среди  $\tilde{N}_0$  мест в растворе.

Второй член уравнения (13.24) описывает изменение распределения молекул растворенного вещества, а последний член — растворителя.

Используя формулу Стирлинга и разложения логарифмов в ряд, можно получить, что

$$\Delta S \cong nR \ln \alpha + nR x_{\text{ионы}} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha}, \quad (13.25)$$

где  $n$  — число молей ионов.

Так как при смешении идеальных растворов изменение энтальпии растворов равно нулю, то, учитывая, что в этом случае  $\Delta G = -T\Delta S$ , для изменения функции Гиббса получаем уравнение (13.25).

Термическая энергия, экстрагированная из смеси растворов при выполнении обратимой работы ( $\Delta H(\text{смешения})$ ), равна изменению функции Гиббса при смешении согласно (7.11):

$$\Delta H(\text{смешения}) = \Delta G(\text{смешения}) = w = -nRT \ln \alpha - nRT x_{\text{ионы}} \frac{\alpha - 1}{\alpha}. \quad (13.26)$$

Изменение  $\Delta H(\text{смешения})$ , приходящееся на один литр полученной смеси, равно  $\Delta H(\text{смешения})/\alpha$ . Изменение температуры можно рассчитать по формуле

$$\Delta T = -\frac{nRT \ln \alpha}{\alpha C_p} - nRT x_{\text{ионы}} \frac{\alpha - 1}{\alpha^2 C_p}, \quad (13.27)$$

где  $C_p$  — теплоемкость одного литра смешанного раствора. Для теплоемкости можно принять величину  $C_p = 4184$  Дж/(кг·К), пренебрегая влиянием солей на величину теплоемкости. Тогда при  $T = 298$  К получим:

$$\Delta T = -0,71 \frac{\ln \alpha}{\alpha} - 0,0154 \frac{\alpha - 1}{\alpha^2}, \text{ К}. \quad (13.28)$$

Второе слагаемое в (13.27) в 50–100 раз меньше первого при изменении  $\alpha$  от 1,1 до 10, и оно не играет существенной роли. График зависимости изменения температуры смешанных растворов от разбавления приведен на рисунке 13.2.

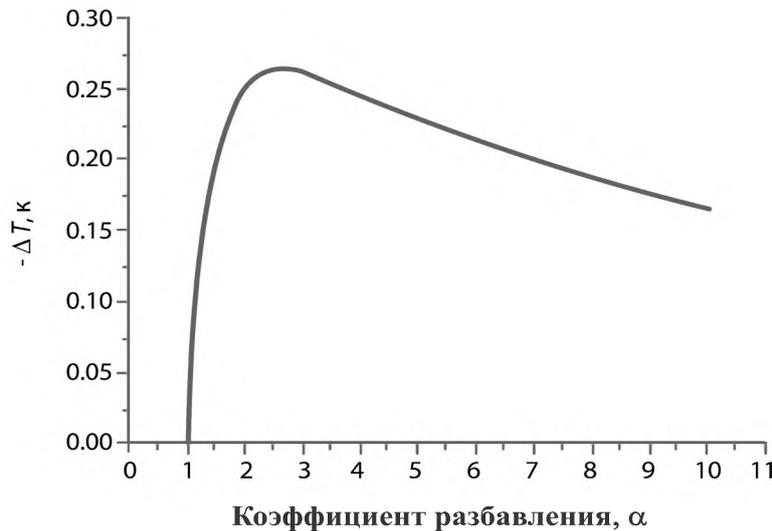


Рис. 13.2

*Зависимость изменения температуры растворов при обратимом разбавлении*

Видно, что при двукратном разбавлении ( $\alpha = 2$ ) охлаждение составляет 0,24 К. Максимальное охлаждение достигается при  $\alpha = 2,72$  и равно 0,26 К. Следовательно, охлаждение невелико.

Таким образом, осмотическая работа возникает за счет охлаждения смешивающихся растворов, но величина работы рассчитывается через изменение функции Гиббса при смешении (13.26). К сожалению, нам не известны сведения о тепловых процессах в системах *PRO* для получения осмотической работы.

Поток воды  $J$  описывается выражением (например [7]):

$$J = \frac{1}{RT_r} \cdot (\Delta\pi - \Delta p) = A \cdot (\Delta\pi - \Delta p),$$

где  $r$  — сопротивление мембраны,  $A$  — коэффициент проницаемости мембраны. Мощность  $N$  устройства *PRO* можно записать в виде:

$$N = J\Delta p = A \cdot (\Delta\pi - \Delta p)\Delta p.$$

Максимальная мощность системы *PRO* реализуется при  $\Delta p = \Delta\pi/2$  [3], т. е. производимая работа  $w_{\text{пол}} = \eta w'_{\text{пол}} = \eta\Delta G$  в два раза меньше максимально возможной полезной работы ( $\eta = 0,5$ ). Но это не означает, что оставшуюся величину  $(1 - \eta)\Delta G$  можно рассматривать в качестве бесполезной работы, связанной с преодолением трения, т. к. в случае *PRO* нет движущихся частей, поэтому нет и трения. Устройство системы таково, что в нем сознательно уменьшена производимая полезная работа в целях увеличения мощности. Работа в объеме  $(1 - \eta)\Delta G$  не существует.

## Литература

1. Yin Yip N., Elimelech M. Thermodynamic and energy efficiency. Analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis // Environ. Sci. Technol. 46 (2012), 5230–5239. DOI: 10.1021/es300060m
2. Физиология человека: т. I / Под редакцией В. М. Покровского и Г. Ф. Коротько. М. : Медицина, 1997.
3. Straub A. P., Deshmukh A., Elimelech M. Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: is it viable? // Energy and Environmental Science, (2016) 31–48. DOI: 10.1039/C5EE02985F
4. He W., Wang Y., Mujtaba I. M., Shaheed M. H. An evaluation of membrane properties and process characteristics of a scaled-up pressure retarded osmosis (PRO) process, Desalination 378 (2016) 1–13. DOI: org/10.1016/j.desal.2015.08.022
5. Achilli A., Childress A. E. Pressure retarded osmosis: From the vision of Sidney Loeb to the first prototype installation // Review, Desalination 261 (2010) 205–211, DOI: org/10.1016/j.desal.2010.06.017
6. Bazhin N. M. Gibbs energy role in fresh and salt water mixing // Desalination 365 (2015) 343–346, DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.023
7. Bazhin N. M. Water flux in Pressure Retarded Osmosis // Desalination 375 (2015) 21–23, 2 November, 2015, DOI:10.1016/j.desal.2015.07.027

## ГЛАВА 14

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Под электролитом понимают вещество, молекулы которого при помещении в раствор способны распадаться на отдельные ионы. Это происходит обычно под влиянием молекул растворителя. Электролиты подразделяют на сильные и слабые. Сильные электролиты практически нацело распадаются в растворах на отдельные ионы. В случае сильных электролитов молекулы растворителя зачастую образуют настолько прочные комплексы с заряженными частицами, что энергия образования этих комплексов значительно превосходит энергию связей внутримолекулярного взаимодействия в исходных молекулах. Явление образования комплексов ион — молекулы растворителя называют процессом сольватации. Примером сильных электролитов могут служить соляная кислота, поваренная соль и т. д. В случае слабых электролитов диссоциация на отдельные ионы происходит при растворении лишь частично. Примером слабого электролита может служить уксусная кислота.

Основная задача данной главы заключается в описании термодинамических свойств растворов электролитов, из которых основное внимание уделено рассмотрению коэффициентов активности ионов. Поставленная задача обычно решается в рамках теории Дебая — Хюккеля. Прежде чем переходить к основному вопросу этого раздела, следует рассмотреть процесс *сольватации* отдельных ионов, так как сольватация играет существенную роль в термодинамическом поведении ионов в растворах. В случае использования воды в качестве растворителя процесс называют *акватацией*. Необходимо отметить, что энергии связей ион — молекула полярного растворителя обычно сопоставимы с энергией ковалентных связей в молекулах.

### 14.1. ФОРМУЛА БОРНА ДЛЯ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ

Под процессом сольватации будем понимать процесс перехода иона из вакуума в раствор. Этот процесс аналогичен процессу растворения газа в жидкости.

Одно из наиболее простых, хотя и не очень точных выражений для энергии сольватации дает формула Борна. Представим ион в виде сферической, равномерно заряженной оболочки радиуса  $r$ . Энергия образования этого иона в вакууме  $W_{\text{вак}}$  равна

$$W_{\text{вак}} = \int_0^{Ze} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{r} dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q^2 e^2}{2r}, \quad (14.1)$$

где  $Qe$  — заряд иона,  $q$  — текущий заряд,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная, равная  $8,854 \cdot 10^{-12}$  ф/м.

Если ион образуется в растворе с диэлектрической постоянной, равной  $\epsilon$ , то работа по образованию иона  $W_{\text{раст}}$  будет определяться выражением

$$W_{\text{раст}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q^2 e^2}{2\epsilon r}. \quad (14.2)$$

Разность этих работ в условиях постоянства температуры и давления равна изменению энтальпии ( $\Delta_S H$ ) в процессе сольватации при переходе иона из газовой фазы в жидкую:

$$\Delta_S H = W_{\text{раст}} - W_{\text{вак}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2 e^2}{2r} (1 - 1/\epsilon). \quad (14.3)$$

Отметим, что по значению  $\epsilon$  растворители подразделяют на неполярные ( $1 < \epsilon < 5$ ) и полярные ( $\epsilon > 20$ ) [1].

Если  $r$  выражено в нм, то

$$\Delta_S H = -0,721 \frac{Q^2}{r} (1 - 1/\epsilon), \text{ эВ,}$$

или

$$\Delta_S H = -69,56 \frac{Q^2}{r} (1 - 1/\epsilon), \text{ кДж/моль.} \quad (14.4)$$

Из (14.3) следует, что

$$-\Delta_S H \sim Q^2 \text{ и } -\Delta_S H \sim 1/r. \quad (14.5)$$

В учебной литературе нередко полагают, что (14.3) описывает изменение функции Гиббса при сольватации:

$$\Delta_S G = W_{\text{раст}} - W_{\text{вак}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2 e^2}{2r} (1 - 1/\epsilon), \quad (14.6)$$

т. к. правая часть представляет собой разность работ по заряджению сферы в растворителе и в вакууме. Однако это соображение нельзя рассматривать как доказательство правильности (14.6). Чтобы убедиться в применимости функции Гиббса, необходимо провести процесс сольватации обратимым путем, рассчитать максимальную полезную работу ( $w_{\text{пол}}$ ) процесса и сопоставить результат с (14.3) [2].

Изменение функции Гиббса между двумя состояниями системы не зависит от пути перехода между этими состояниями. Переход можно провести необратимым или обратимым путем. Однако для вычисления изменения функции Гиббса желательно использовать обратимый путь, т. к. в этом случае расчет изменения функции Гиббса становится более доступным.

Начнем с описания начальных и конечных состояний. Предположим гипотетически, что начальное состояние представляет собой идеальный газ ионов (только катионов или только анионов) с давлением, равным  $p^\circ = 1$  бар, и в этом газе электростатическое взаимодействие ионов соответствует их взаимодействию при бесконечном разведении (взаимодействие отключено) [3]. Конечное состояние представляет собой раствор

ионов со стандартной концентрацией 1 М, в котором электростатическое взаимодействие ионов также отключено. Такое отключение электростатических взаимодействий между ионами позволяет упростить расчет термодинамических величин, описывающих процесс сольватации.

Перейдем к процессу сольватации. Будем считать, что газообразные ионы занимают очень большой объем. Кроме того, будем полагать очень большим и объем жидкофазной системы. Вся система помещена в термостат.

Переведем часть газообразной системы обратимым путем из начального состояния в конечное. Для этого отберем 1 моль ионов в газообразном состоянии при начальном давлении  $p^\circ = 1$  бар и расширим ионный газ до такого давления  $p_{\text{кон}}$ , при котором химический потенциал ионов в газе станет равным химическому потенциалу ионов в растворе. В этом случае изменение функции Гиббса при расширении ионного газа ( $\Delta G_{\text{расш}}$ ) равно полезной работе:

$$\Delta G_{\text{расш}} = w_{\text{пол}} = RT \ln(p_{\text{кон}}/p^\circ). \quad (14.7)$$

Работа совершается только за счет термической энергии термостата, т. к. другие источники энергии в системе отсутствуют. Энтальпия системы в этом процессе расширения не меняется.

При конечном давлении  $p_{\text{кон}}$  медленно переведем ионы из газовой фазы в раствор, например, через полупроницаемую перегородку. Функция Гиббса при этом не изменится ввиду равенства химических потенциалов ионов в газовой и жидкой фазах и, следовательно, величина  $\Delta G_{\text{расш}}$  представляет собой полное изменение функции Гиббса при сольватации ( $\Delta_s G$ ):

$$\Delta_s G = \Delta G_{\text{расш}}. \quad (14.8)$$

Заметим, что выражение для  $\Delta_s G$  не описывается формулой (14.3).

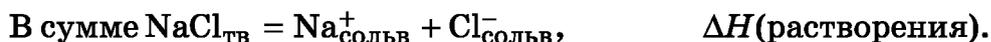
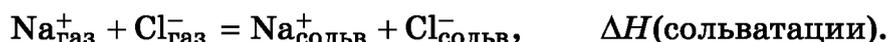
В результате перехода ионов из газовой фазы в жидкую произойдет процесс сольватации, сопровождающийся выделением теплоты. Количество выделенной теплоты определяется выражением (14.3), что позволяет рассчитать энтальпию сольватации ( $\Delta_s H$ ). Нельзя приравнять энергию сольватации изменению функции Гиббса, т. к. изменение функции Гиббса в обратимом процессе определяет величину полезной обратимой работы, а не выделяемой теплоты.

Таким образом, формулу Борна (14.3) можно применять только для приближенного расчета энтальпии сольватации.

## 14.2. РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ СОЛЬВАТАЦИИ МЕЖДУ КАТИОНАМИ И АНИОНАМИ

Ввиду существования электростатических взаимодействий невозможно создать раствор, содержащий только катионы или только анионы, т. к. все растворы электролитов в целом всегда рассматриваются как электронейтральные. Поэтому обычные экспериментальные методы способны измерять только суммы теплоты сольватации катионов и анионов.

Действительно, рассмотрим эксперимент по измерению тепловыделения в процессе растворения какой-либо соли, например NaCl. Растворение соли можно представить в виде двух последовательных процессов:



Таким образом, изменение энтальпии при растворении равно сумме энтальпии решетки и энтальпии сольватации:

$$\Delta H(\text{растворения}) = \Delta H(\text{решетки}) + \Delta H(\text{сольватации}),$$

где  $\Delta H(\text{сольватации})$  представляет собой сумму теплот сольватации ионов  $\text{Na}_{\text{газ}}^+$  и  $\text{Cl}_{\text{газ}}^-$ . Величину  $\Delta H(\text{решетки})$  можно определить из различных экспериментальных данных. Величина  $\Delta H(\text{растворения})$  измеряется экспериментально. Таким образом, этот эксперимент позволяет определить только сумму теплоты сольватации катионов и анионов.

Успешные оценки энергии сольватации отдельных ионов были сделаны с привлечением различных теоретических соображений. Таких подходов существует достаточно много и большинство из них дают согласующиеся результаты. Мы будем использовать данные об абсолютных значениях сольватации протона (см. [4, 5]). В таблице 14.1 приведены некоторые значения  $\Delta_s H$  и  $\Delta_s S$ , чтобы дать представление о порядке величин для процесса сольватации различных ионов в воде (процесса аквафикации).

Таблица 14.1

Стандартные изменения энтальпии, энтропии и функции Гиббса процесса аквафикации некоторых простых ионов\*

№	Ион	$r_{\text{краск}}$ , нм, по Гольдшмидту	$-\Delta_s H$ , кДж/моль	$-\Delta_s G$ , кДж/моль	$-\Delta_s S$ , Дж/(моль · К)
1	H <sup>+</sup>		1150,1	1104,5	152,94
2	Li <sup>+</sup>	0,06	578,9	529,4	166,02
3	Na <sup>+</sup>	0,097	463,5	423,8	133,15
4	K <sup>+</sup>	0,133	380,2	352	94,58
5	Rb <sup>+</sup>	0,147	355	329,3	86,20
6	Be <sup>2+</sup>	0,035	2515	2414	339
7	Zn <sup>2+</sup>	0,074	2075	2004	241
8	Mn <sup>2+</sup>	0,080	1879	1812	227
9	Ca <sup>2+</sup>	0,099	1615	1561	184
10	Al <sup>3+</sup>	0,057	4707	4577	437
11	Fe <sup>3+</sup>	0,064	4418	4287	441
12	La <sup>3+</sup>	0,114	3330	3238	305
13	F <sup>-</sup>	0,136	463,9	428,8	117,73
14	Cl <sup>-</sup>	0,181	319,9	304,2	52,66
15	Br <sup>-</sup>	0,196	288,9	277,4	38,57
16	I <sup>-</sup>	0,220	247,7	240	25,83
17	OH <sup>-</sup>	0,153	472,6	430,8	140,20

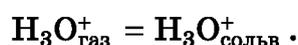
\* Данные по термодинамическим параметрам для ионов с номерами 1–5 и 13–17 взяты из [4], аналогичные данные для ионов с номерами 6–12 — из [6].

Как следует из данных, приведенных в таблице 14.1, энтальпия акватации для однозарядного катиона в среднем близка к значению (–444) кДж/моль, для двухзарядного — к (–2020) кДж/моль, для трехзарядного — к (–4160) кДж/моль. Видно, что теплота сольватации примерно пропорциональна квадрату заряда катиона, что соответствует формуле Борна.

Следует отметить, что теплота сольватации протона (–1150,1 кДж/моль) резко отличается от теплоты сольватации других однозарядных катионов, поскольку сольватацию протона следует рассматривать как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит образование катиона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



Изменение энтальпии на этой стадии равно (–647) кДж/моль. После этого происходит обычная сольватация иона гидроксония с энтальпией процесса, равной примерно (–503) кДж/моль:



Таким образом, отличие энтальпии сольватации протона от остальных одновалентных катионов связано с дополнительной химической реакцией образования иона гидроксония.

Рассмотрим зависимость теплоты сольватации от величины радиуса иона. К сожалению, при использовании в качестве величины ионного радиуса кристаллических радиусов  $r_{\text{крист}}$ , оцененных из данных по расстояниям в кристаллических решетках, расчет энергий сольватации по формуле Борна дает значения, завышенные примерно на 25%. Это связано с недостаточной корректностью описания среды как непрерывной, особенно вблизи иона. Современные квантово-химические расчеты показывают, что уже при координации ионом около 20 молекул воды по формуле Борна можно достаточно точно рассчитывать энергии сольватации частиц с размерами, большими по сравнению с размерами молекул растворителя. Тем не менее, и в рамках формулы Борна полуколичественно зависимость от величины кристаллического радиуса иона выполняется.

Что касается энтропии сольватации, то для нее выполняется приближенное уравнение

$$\Delta_s S = A - B/r_{\text{крист}},$$

где  $A$  и  $B$  — некоторые эмпирические константы. Обратим внимание, что вследствие упорядочения молекул растворителя вокруг сольватированного иона  $\Delta_s S < 0$ .

Несмотря на приближенность изложенного здесь подхода, формулы типа формулы Борна благодаря своей простоте широко используют для

предварительного анализа протекания химических процессов в растворах.

### 14.3. УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Описание термодинамических свойств ионов в растворах в рамках представлений об активности и коэффициентах активности обычно осуществляют в теории Дебая — Хюккеля, также рассматривающей среду как непрерывную. В самом простом варианте теории считают все ионы точечными.

Очевидно, что, несмотря на равномерное распределение ионов по объему раствора, вблизи положительных зарядов плотность отрицательных зарядов выше, чем в среднем по раствору, и аналогично вблизи отрицательных зарядов плотность положительных зарядов больше. Это означает, что потенциал электрического поля иона в растворе конечной концентрации отличается от потенциала иона в бесконечно разбавленном растворе и зависит от общей концентрации электролита. Поэтому наша первая задача заключается в вычислении величины электростатического потенциала отдельного иона в зависимости от расстояния до его центра. Хотя распределение зарядов вокруг любого иона в каждый момент времени не является сферическим, тем не менее, при усреднении эти распределения по всем ионам одного типа в растворе получается картина сферической. Вследствие этого для нахождения усредненного потенциала необходимо решить сферически симметричное уравнение Пуассона:

$$\Delta\Psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0\epsilon}, \quad (14.9)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа;  $\Psi(r)$  — электростатический потенциал центрального иона и окружающих его зарядов;  $\rho(r)$  — плотность зарядов на расстоянии  $r$  от центрального иона.

Плотность зарядов  $\rho(r)$  создается всеми зарядами в растворе. Так как раствор в целом электронейтрален, то средняя плотность зарядов по раствору равна нулю, а средняя плотность положительных зарядов равна средней плотности отрицательных зарядов. Вблизи рассматриваемого иона средняя плотность зарядов не равна нулю, так как на приближение к одноименному заряду энергия затрачивается, а на приближение к разноименному — выигрывается. Поэтому на расстоянии  $r$  от рассматриваемого иона концентрации положительных  $n^+(r)$  и отрицательных  $n^-(r)$  ионов изменяются в соответствии с законом Больцмана:

$$n^+(r) = n^+ \exp(-U^+/kT), \quad n^-(r) = n^- \exp(-U^-/kT), \quad (14.10)$$

где  $U^+ = Q^+e\Psi(r)$ ,  $U^- = Q^-e\Psi(r)$ ,  $Q$  — абсолютное значение заряда иона в единицах заряда электрона,  $n^+$  и  $n^-$  — средние концентрации анионов и катионов,  $e$  — абсолютная величина заряда электрона.

Если в растворе присутствуют ионы с разными зарядами, то для  $\rho(r)$  получаем:

$$\rho(r) = e[\sum_i Q_i^+ n_i^+(r) - \sum_j Q_j^- n_j^-(r)], \quad (14.11)$$

где  $Q_i^+$  и  $Q_j^-$  — абсолютные величины зарядов  $i$ -го катиона и  $j$ -го аниона,  $n_i^+(r)$  и  $n_j^-(r)$  — концентрации  $i$ -го катиона и  $j$ -го аниона, выраженные в числе частиц в  $1 \text{ м}^3$ .

Используя уравнения (14.10), получаем для  $\rho(r)$  следующее выражение:

$$\rho(r) = e\{\sum_i Q_i^+ n_i^+ \exp[-eQ_i^+ \Psi(r) / kT] - \sum_j Q_j^- n_j^- \exp[eQ_j^- \Psi(r) / kT]\}. \quad (14.12)$$

Разлагая экспоненты в (14.12) в ряд и ограничиваясь в каждом разложении двумя слагаемыми, получаем:

$$\rho(r) = e(\sum_i Q_i^+ n_i^+ - \sum_j Q_j^- n_j^-) - \frac{e^2 \Psi(r)}{kT} [\sum_i (Q_i^+)^2 n_i^+ + \sum_j (Q_j^-)^2 n_j^-]. \quad (14.13)$$

В силу электронейтральности раствора:

$$\sum_i Q_i^+ n_i^+ - \sum_j Q_j^- n_j^- = 0. \quad (14.14)$$

Поэтому в итоге для  $\rho(r)$  получаем:

$$\rho(r) = -\frac{e^2 \Psi(r)}{kT} \sum_i n_i Q_i^2, \quad (14.15)$$

где суммирование распространено на все катионы и анионы, присутствующие в растворе. Подставляя (14.15) в (14.9), находим:

$$\Delta \Psi(r) = \Psi(r) \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \sum_i n_i Q_i^2. \quad (14.16)$$

Введем обозначение

$$\chi^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \sum_i n_i Q_i^2. \quad (14.17)$$

Если концентрацию ионов  $n_i$  измерять не в числе ионов в  $1 \text{ м}^3$ , а в единицах моль/л, то для  $n_i$  можно написать:

$$n_i = 10^3 N_A C_i, \quad (14.18)$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го иона в моль/л,  $N_A$  — число Авогадро. Тогда

$$\chi^2 = \frac{10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon kT} \sum_i C_i Q_i^2. \quad (14.19)$$

Обычно вводят обозначение

$$I = 0,5 \sum_i C_i Q_i^2. \quad (14.20)$$

Величину  $I$  называют ионной силой раствора. Коэффициент 0,5 введен в формулу (14.20) для удобства: при создании ионной силы с помощью широко применяемых одно-однозарядных электролитов величина ионной силы равна концентрации такого электролита.

Величину ионной силы обычно выражают через молярные концентрации, в силу чего ее размерность — моль/л. Аналогичным образом выражают и активность раствора электролита. В то же время в практических работах в качестве единиц концентрации нередко используется моляльность. Это связано с тем, что, с одной стороны, взвешивание можно производить более точно, чем измерение объема, а с другой, моляльность не зависит от температуры.

С учетом выражения (14.20) для  $\chi^2$  имеем:

$$\chi^2 = \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon k T} I. \quad (14.21)$$

Размерность  $\chi^2$  равна  $1/\text{м}^2$ . Следовательно, величина  $1/\chi$  имеет размерность длины.

При подстановке в формулу (14.21) численных значений находим:

$$\chi^2 = 2,529 \cdot 10^{23} I / (\epsilon T), \text{ м}^{-2},$$

и

$$\chi = 5,03 \cdot 10^{11} [I / (\epsilon T)]^{1/2}, \text{ м}^{-1}.$$

Если величину  $1/\chi$  определять в нм, то:

$$1 / \chi = \frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{2 \cdot 10^3 e^2 N_A} \cdot \frac{1}{I} = 1,988 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{k T}{I} \right)^{1/2}, \text{ нм}. \quad (14.22)$$

Подставляя в (14.22) численное значение  $\epsilon$  для воды при  $25^\circ\text{C}$ , равное 78,25, и  $T = 298,15 \text{ К}$ , находим:

$$1 / \chi = 0,304 / \sqrt{I}, \text{ нм}. \quad (14.23)$$

Для одно-однозарядного электролита:

$$1 / \chi = 0,304 / C, \text{ нм}, \quad (14.24)$$

где  $C$  выражена в моль/л.

#### 14.4. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА

С учетом (14.21) уравнение Пуассона выглядит следующим образом:

$$\Delta \Psi = \chi^2 \Psi. \quad (14.25)$$

Это уравнение называют уравнением Дебая — Хюккеля.

В случае сферической симметрии оператор  $\Delta$  (лапласиан) имеет вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right), \quad (14.26)$$

в силу чего уравнение Дебая — Хюккеля (14.25) можно переписать как

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \chi^2\Psi. \quad (14.27)$$

Для решения этого уравнения заметим, что

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\Psi)}{dr^2} = \frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr}. \quad (14.28)$$

Поэтому удобно ввести новую функцию

$$F = r\Psi, \quad (14.29)$$

дифференциальное уравнение для которой имеет вид:

$$\frac{d^2F}{dr^2} - \chi^2 F = 0. \quad (14.30)$$

Решение последнего уравнения хорошо известно:

$$F = C_1 \exp(-\chi r) + C_2 \exp(\chi r). \quad (14.31)$$

Переходя к функции  $\Psi$ , получаем:

$$\Psi = C_1 \exp(-\chi r)/r + C_2 \exp(\chi r)/r. \quad (14.32)$$

Теперь необходимо найти постоянные  $C_1$  и  $C_2$ . Ясно, что  $C_2 = 0$ , так как  $\Psi(r)$  должно стремиться к нулю при  $r \rightarrow \infty$ . Постоянную  $C_1$  можно найти из условия, что при  $r \rightarrow 0$  величина  $\Psi$  стремится к потенциалу точечного заряда, равного по Борну  $Ze/(4\pi\epsilon_0\epsilon r)$ . Следовательно,

$$C_1 = Qe/(4\pi\epsilon_0\epsilon) \quad (14.33)$$

и

$$\Psi = \frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp(-\chi r). \quad (14.34)$$

Из (14.34) видно, что потенциал  $\Psi$  спадает в  $e$  раз на длине  $1/\chi$ . Так как потенциал (14.34) создается за счет ионов, окружающих центральный ион, то говорят, что вокруг центрального иона существует ионная атмосфера. Величину  $1/\chi$  называют радиусом ионной атмосферы. Радиус ионной атмосферы уменьшается с ростом ионной силы. Как следует из (14.24), при  $C \approx 1$  моль/л радиус ионной атмосферы близок к величине 0,3 нм.

## 14.5. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ИОНОВ

В растворах электролитов невозможно менять концентрацию только катионов, не изменяя при этом концентрацию анионов. Поэтому экспериментальные данные позволяют определить только среднеионный (т. е. усредненный по катионам и анионам) коэффициент активности. В теории дело обстоит иначе: она позволяет рассчитывать коэффициенты активности отдельных ионов.

Рассчитаем коэффициент активности ионов, зная разность химических потенциалов реального ( $\mu_{\text{реал}}$ ) и идеального ( $\mu_{\text{ид}}$ ) растворов:

$$RT \ln \gamma = \mu_{\text{реал}} - \mu_{\text{ид}}. \quad (14.35)$$

Напомним, что разность  $\mu_{\text{реал}} - \mu_{\text{ид}}$  численно равна работе по равновесному «отключению» взаимодействий. Будем считать, что ионы в растворе взаимодействуют между собой в основном благодаря своим зарядам, т. е. между ними существует только электростатическое взаимодействие. Энергию этого взаимодействия можно рассчитать как разность работ по заряджению ионов в бесконечно разбавленном растворе и в растворе с реальной, отличной от нуля, концентрацией. Величина межйонного взаимодействия определяется энергией взаимодействия иона со своей ионной атмосферой. Для расчета энергии этого взаимодействия необходимо знать электростатический потенциал, который создается только за счет ионной атмосферы. Величину электростатического потенциала ионной атмосферы  $\Psi_{\text{атм}}$  легко найти, если из величины полного электростатического потенциала  $\Psi(r)$  вычесть потенциал, создаваемый центральным ионом:

$$\Psi_{\text{атм}} = \Psi(r) - \frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} = \frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} [\exp(-\chi r) - 1]. \quad (14.36)$$

Зная электростатический потенциал ионной атмосферы, можно рассчитать величину потенциала, создаваемого ионной атмосферой в центре координат, т. е. в месте расположения центрального иона. Очевидно, что при  $r \rightarrow 0$  величина  $\Psi_{\text{атм}}(0)$  равна:

$$\Psi_{\text{атм}}(0) = -Qe\chi / (4\pi\epsilon_0\epsilon). \quad (14.37)$$

Видно, что потенциал ионной атмосферы зависит от величины заряда центрального иона. В идеальном растворе, в котором электростатическое взаимодействие растворенных ионов отсутствует, ионной атмосферы нет, нет и потенциала в месте расположения центрального иона. Отсюда следует, что отличие реального раствора от идеального заключается во взаимодействии ионной атмосферы и центрального иона. Энергия этого взаимодействия и будет определять величину коэффициента активности иона.

Для расчета величины энергии такого взаимодействия необходимо рассмотреть процесс заряджения центрального иона от нуля до величины  $Qe$  с одновременным заряджением ионной атмосферы. В процессе заряджения этот потенциал меняется: если заряд центрального иона равен промежуточному значению  $q$ , то потенциал ионной атмосферы в центре координат будет составлять величину

$$\Psi_{\text{атм}}(0) = -q\chi / (4\pi\epsilon_0\epsilon). \quad (14.38)$$

Таким образом, энергия взаимодействия ( $E_{\text{вз}}$ ) иона со своей ионной атмосферой определяется выражением:

$$E_{\text{вз}} = - \int_0^{Qe} [q\chi / (4\pi\epsilon_0\epsilon)] dq = - \frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \chi. \quad (14.39)$$

Энергия взаимодействия, пересчитанная на один моль рассматриваемого иона, равна

$$E_{\text{вз}} = -\frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} N_A \chi. \quad (14.40)$$

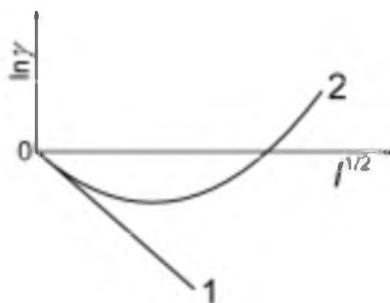


Рис. 14.1

Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора:

1 — теория, 2 — эксперимент.

Следовательно,

$$RT \ln \gamma = -\frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} N_A \chi. \quad (14.41)$$

Отсюда

$$\ln \gamma = -\frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \chi = -\frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left( \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{I}, \quad (14.42)$$

или

$$\ln \gamma = -A \sqrt{I}, \quad (14.43)$$

где

$$A = \frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left( \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (14.44)$$

Величина  $A$  содержит единственный параметр, характеризующий координирующий ион — заряд  $Q$ . Поэтому величину  $A$  удобно представить в виде:

$$A = A_0 Q^2, \quad (14.45)$$

где

$$A_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left( \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (14.46)$$

Подставляя в (14.46) численные значения, находим:

$$A_0 = 4,205 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}. \quad (14.47)$$

Для водных растворов при 25°C имеем:

$$A_0 = 1,179. \quad (14.48)$$

В частности, для часто используемого на практике одно-однозарядного электролита, находим:

$$\ln \gamma = -1,179Q^2\sqrt{C}. \quad (14.49)$$

Из (14.49) следует, что величина  $\gamma$  меньше единицы. Это неудивительно, так как при зарядении центрального иона в присутствии ионной атмосферы приходится затрачивать меньшую работу, чем при его зарядении в бесконечно разбавленном растворе.

Зависимость  $\ln \gamma$  от  $Q^2$  подтверждается экспериментом, но область применимости уравнения типа (14.43) для водных растворов ограничена величиной ионной силы 0,03 моль/л. На рисунке 14.1 показана теоретическая зависимость  $\gamma$  от  $I$  (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2). Видно, что предсказываемая теорией зависимость коэффициента активности  $\gamma$  от ионной силы  $I$  сильно отличается от реально наблюдаемой при высоких значениях ионной силы.

#### 14.6. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ ВО ВТОРОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. УЧЕТ КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА ИОНОВ

Теория Дебая — Хюккеля позволяет учитывать и конечные размеры ионов. Ранее ионы предполагались точечными. Будем теперь считать, что центральный ион представляет собой равномерно заряженную сферу радиуса  $a$ . При этом решение уравнения Пуассона сохраняется:

$$\Psi = C_1 \exp(-\chi r)/r. \quad (14.50)$$

Величину константы  $C_1$  определим из условия, что напряженность электрического поля системы ( $E$ ) на границе ион — раствор равна одной и той же величине, независимо от способа вычисления. С одной стороны, согласно законам электростатики, напряженность электростатического поля при  $r = a$  равна напряженности, создаваемой центральным ионом:

$$E|_{r=a} = \frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \Big|_{r=a} = \frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon a^2}. \quad (14.51)$$

С другой стороны,

$$E = -\text{grad}\Psi(r) = C_1 \exp(-\chi r)\chi/r + C_1 \exp(-\chi r)/r^2 \quad (14.52)$$

и

$$E|_{r=a} = C_1 \exp(-\chi a)(1 + \chi a)/a^2. \quad (14.53)$$

Приравнявая (14.51) к (14.53), получаем:

$$C_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\exp(\chi a)}{1 + \chi a}. \quad (14.54)$$

Потенциал ионной атмосферы определяется точно так же, как и раньше:

$$\Psi(r) = C_1 \exp(-\chi r) / r - \frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}. \quad (14.55)$$

Подставляя в (14.55) выражение (14.54) для величины потенциала ионной атмосферы на границе ион — раствор, получаем:

$$\Psi(r = a) = -\frac{Qe}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\chi}{1 + \chi a}. \quad (14.56)$$

Повторяя предыдущие рассуждения, для величины  $\ln \gamma$  находим:

$$\ln \gamma = -\frac{(Qe)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \cdot \frac{\chi}{1 + \chi a}. \quad (14.57)$$

Если величину  $a$  устремить к нулю, то получится выражение для  $\ln \gamma$ , выведенное ранее.

Итак,

$$\ln \gamma = -A \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}, \quad (14.58)$$

где величина  $A$  определяется уравнением (14.44), а  $B$  равна:

$$B = \left( \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} a = B_0 a. \quad (14.59)$$

Здесь

$$B_0 = \left( \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (14.60)$$

Подставляя численные значения и выражая  $a$  в нм, получаем:

$$B = 5,03a / (\epsilon T)^{1/2}. \quad (14.61)$$

Для водных растворов при 25°C величина  $B$  равна:

$$B = 3,29a. \quad (14.62)$$

При радиусе иона, равном 03 нм,  $B \approx 1$ , и для коэффициента активности выводим приближенное уравнение:

$$\ln \gamma \approx -A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (14.63)$$

Следует отметить, что использование уравнений (14.58) и (14.63) не приводит к существенному улучшению согласия теории с экспериментальными данными, т. к. не предсказывает экспериментально наблюдаемое увеличение  $\gamma$  до значений даже  $\gamma > 1$  (рис. 14.1) при достаточно больших ионных силах раствора.

## 14.7. СРЕДНЕИОННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Как уже отмечалось, эксперимент позволяет измерить лишь среднеионные коэффициенты активности. Рассмотрим этот вопрос более детально.

Обратимся к наиболее общему случаю электролита типа  $M_m L_l$ , диссоциирующего на ионы по уравнению



где  $Q_M^+$  и  $Q_L^-$  — абсолютные значения зарядов ионов  $M^{Q_M^+}$  и  $L^{Q_L^-}$ . Отметим, что химическое уравнение (14.64) отражает только результат протекания реакции диссоциации электролита и ни в коем случае не описывает существование равновесного химического процесса.

Функция Гиббса исходной соли (или иного электролита), растворенной в системе в количестве  $n$  молей и имеющей концентрацию, равную  $C$ , может быть записана в виде:

$$G = n(\mu^\circ + RT \ln a) = n(\mu^\circ + RT \ln C + RT \ln \gamma), \quad (14.65)$$

где  $\mu^\circ$  — стандартное значение химического потенциала соли в растворе;  $a$  — активность соли в растворе;  $\gamma$  — коэффициент активности соли.

Кроме того, функцию Гиббса этой же соли в растворе можно записать через химические потенциалы отдельных ионов в виде:

$$G = n(m\mu_M^\circ + l\mu_L^\circ + mRT \ln[M] + lRT \ln[L] + mRT \ln \gamma_M + lRT \ln \gamma_L), \quad (14.66)$$

где  $M$  и  $L$  обозначают катион и анион,  $[M]$  и  $[L]$  — концентрации катионов и анионов, равные  $mC$  и  $lC$  соответственно,  $\gamma_M$  и  $\gamma_L$  — коэффициенты активности катионов и анионов соответственно.

Это же выражение для  $G$  можно записать в виде:

$$G = n(m\mu_M^\circ + l\mu_L^\circ + mRT \ln[M] + lRT \ln[L] + (m+l)RT \ln \gamma_\pm), \quad (14.67)$$

где введено понятие среднеионного коэффициента активности  $\gamma_\pm$ . Сравнивая (14.65) и (14.67), получаем выражение для активности соли:

$$a = m^m l^l (C \gamma_\pm)^{m+l}. \quad (14.68)$$

Выразим величину среднеионного коэффициента активности через параметры исходных ионов. Сравнивая (14.65) и (14.67), находим:

$$(m+l)RT \ln \gamma_\pm = mRT \ln \gamma_M + lRT \ln \gamma_L. \quad (14.69)$$

Учитывая, что

$$\ln \gamma_M = -A_0(Q^+)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B_0 a^+ \sqrt{I}}, \quad (14.70)$$

$$\ln \gamma_L = -A_0(Q^-)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B_0 a^- \sqrt{I}},$$

где  $a^+$  и  $a^-$  — ионные радиусы частиц  $M$  и  $L$ , получаем:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_0 \sqrt{I}}{m+l} \left( \frac{m(Q^+)^2}{1+B_0 a^+ \sqrt{I}} + \frac{l(Q^-)^2}{1+B_0 a^- \sqrt{I}} \right). \quad (14.71)$$

Если  $a^+ \approx a^- = a$ , то (14.71) принимает более простой вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_0 \sqrt{I}}{m+l} \left( \frac{m(Q^+)^2 + l(Q^-)^2}{1+B_0 a \sqrt{I}} \right). \quad (14.72)$$

Вследствие электронейтральности раствора

$$mQ^+ = lQ^- \quad (14.73)$$

и, следовательно,

$$m(Q^+)^2 = lQ^+Q^- \text{ и } l(Q^-)^2 = mQ^+Q^-. \quad (14.74)$$

Поэтому для среднеионного коэффициента активности с учетом последних соотношений получаем:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_0 Q^+ Q^- \sqrt{I}}{1+B_0 a \sqrt{I}}. \quad (14.75)$$

Если член  $B_0 a \sqrt{I}$  мал по сравнению с единицей, то

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_0 Q^+ Q^- \sqrt{I}. \quad (14.76)$$

Уравнение (14.76) называется предельным уравнением Дебая — Хюккеля. Границы применимости предельного уравнения для различных растворителей приведены в таблице 14.2.

Таблица 14.2

Границы применимости предельного уравнения Дебая — Хюккеля для одно-однозарядного электролита

Растворитель	Вода	Метанол	Этанол	Бензол
Предельная концентрация 1-1-электролита, моль/л	0,03	0,0015	0,0001	0,00003

Для одно-однозарядного электролита (14.76) принимает вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_0 \sqrt{I}. \quad (14.77)$$

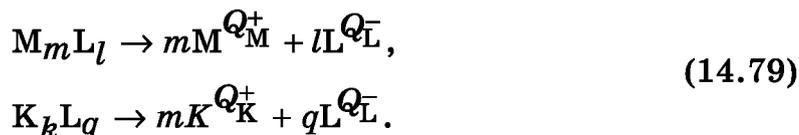
Уравнение в форме (14.75) называют уравнением Дебая — Хюккеля второго приближения. Границы его применимости близки к границам применимости предельного уравнения Дебая — Хюккеля.

Лучшее согласие с экспериментом дает полуэмпирическое уравнение

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_0 Q^+ Q^- \sqrt{I}}{1+B_0 a \sqrt{I}} + B' I, \quad (14.78)$$

где константы  $B_0$  и  $B'$  подбираются эмпирическим путем.

Рассмотрим, как изменится выражение для активности соли, если в растворе одновременно присутствуют две соли сильного электролита с различными катионами, но с одинаковым анионом:



Будем считать, что обе соли в количествах  $n_1$  и  $n_2$  растворены в концентрациях  $C_1$  и  $C_2$  соответственно. Тогда функцию Гиббса растворенных солей можно записать в виде:

$$G_1 = n_1(\mu_1^0 + RT \ln a_1) + n_2(\mu_2^0 + RT \ln a_2) \quad (14.80)$$

и

$$\begin{aligned} G = n_1[m\mu_M^0 + l\mu_L^0 + mRT \ln(mC_1) + lRT \ln(lC_1 + qC_2) + mRT \ln \gamma_M + lRT \ln \gamma_L] + \\ + n_2[k\mu_K^0 + q\mu_L^0 + kRT \ln(kC_2) + qRT \ln(lC_1 + qC_2) + kRT \ln \gamma_K + qRT \ln \gamma_L]. \end{aligned} \quad (14.81)$$

Отсюда получаем:

$$\begin{aligned} a_1 &= (mC_1 \gamma_M)^m [(lC_1 + qC_2) \gamma_L]^l = (mC_1)^m (lC_1 + qC_2)^l \gamma_{1,\pm}^{l+m}, \\ a_2 &= (kC_2 \gamma_K)^k [(lC_1 + qC_2) \gamma_L]^q = (kC_2)^k (lC_1 + qC_2)^q \gamma_{2,\pm}^{k+q}, \end{aligned} \quad (14.82)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{1,\pm}^{l+m} &= \gamma_M^m \gamma_L^l, \\ \gamma_{2,\pm}^{k+q} &= \gamma_K^k \gamma_L^q. \end{aligned} \quad (14.83)$$

## 14.8. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Ионная сила достаточно сильно влияет на поведение слабых электролитов. Рассмотрим диссоциацию слабого электролита АВ:



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{B^+}}{a_{AB}} = \frac{C_{A^-} C_{B^+}}{C_{AB}} \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{B^+}}{\gamma_{AB}}. \quad (14.85)$$

Обычно предполагают, что коэффициенты активности  $\gamma_{A^-}$  и  $\gamma_{B^+}$  зависят от ионной силы, в то время как коэффициент активности  $\gamma_{AB}$  нейтральной молекулы от нее не зависит. Если в растворе наряду с  $A^-$  и  $B^+$  присутствуют и другие ионы, то при расчете полной ионной силы необходимо учитывать вклад как от ионов  $A^-$  и  $B^+$ , так и от всех присут-

ствующих в растворе ионов. Если константа равновесия  $K_a$  известна, то уравнение (14.85) позволяет рассчитать концентрацию ионов  $A^-$  и  $B^+$  для любых ситуаций.

Из уравнения (14.85) следует, что при небольшой ионной силе степень диссоциации слабого электролита возрастает с ростом ионной силы, так как коэффициенты активности ионов  $\gamma^+$  и  $\gamma^-$  меньше единицы.

## 14.9. СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

В качестве стандартного состояния для растворов электролитов принято выбирать гипотетический раствор с единичной концентрацией, например 1 моль/л, в котором электростатическое взаимодействие ионов друг с другом отсутствует [2]. В качестве начала отсчета термодинамических величин принимают, что для иона  $H^+$  в водном растворе при  $25^\circ C$ :

$$\Delta_f G^\circ = 0, \Delta_f H^\circ = 0, \Delta_f S^\circ = 0.$$

Термодинамические параметры других ионов относительно параметров  $H_{aq}^+$  можно рассчитать, рассматривая термодинамические циклы. Например, рассчитаем  $\Delta_f H^\circ(Cl_{aq}^-)$ . Для этого рассмотрим растворение газообразного хлористого водорода в воде при бесконечном разбавлении:  $HCl_{газ} = H_{aq}^+ + Cl_{aq}^-$   $\Delta_s H = -74,84$  кДж/моль [7].

Следовательно,

$$\Delta_s H(HCl_{газ}) = \Delta_f H^\circ(H_{aq}^+) + \Delta_f H^\circ(Cl_{aq}^-) - \Delta_f H^\circ(HCl_{газ}).$$

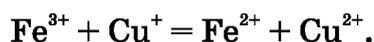
В численном выражении находим соответственно (в кДж/моль) [7]:

$$-74,84 = 0 + \Delta_f H^\circ(Cl_{aq}^-) + 92,3.$$

В итоге получаем табличное значение

$$\Delta_f H^\circ(Cl_{aq}^-) = -167,14 \text{ кДж/моль [7].}$$

Эта система стандартных состояний может быть использована для расчета энергетических параметров химических реакций наряду с широко применяемой в электрохимии системой стандартных электродных потенциалов (см. следующую главу). Например, необходимо рассчитать стандартное изменение функции Гиббса в реакции, протекающей в водном растворе:



Используя справочные данные по функциям Гиббса образования отдельных ионов [7], находим  $\Delta_f G^\circ = -58,79$  кДж/моль. Кроме того, хорошо известно, что разность стандартных электродных окислительно-восстановительных потенциалов (см. следующую главу) в этой реакции составляет 0,618 В, что соответствует стандартному изменению функции Гиббса в реакции  $\Delta_f G^\circ = -59,63$  кДж/моль. Как видно из приведенного

примера, результаты обоих типов расчетов согласуются с точностью до 1 кДж/моль.

### Литература

1. Дрюк, В. Г., Малиновский, М. С. Курс органической химии. Киев: Вища школа, 1987. С. 400.
2. Bazhin, N. The Born Formula Describes Enthalpy of Ions Solvation. ISRN Thermodynamics, Vol. 2012, Article ID 204104. 3 pages. DOI: 10.5402/2012/204104.
3. Alberty, R. A. Physical Chemistry, 7<sup>th</sup> edition, N. Y.: J. W., 1987. P. 692.
4. Tissandier, M. D., Cowen, K. A., Feng, W.Y., Gundlach, E., Cohen, M. H., Earhart, A. D. and Coe, J. V., Tuttle, T. R. The Proton's Absolute Aqueous Enthalpy and Gibbs Free Energy of Solvation from Cluster-Ion Solvation Data // J. Phys. Chem. 1998 A, Vol. 102. P. 7787–7794. DOI: 10.1021/jp982638r.
5. Kelly, C. P., Cramer, C. J. and. Truhlar, D. G. Aqueous Solvation Free Energies of Ions and Ion — Water Clusters Based on an Accurate Value for the Absolute Aqueous Solvation Free Energy of the Proton // J. Phys. Chem. 2006 B, Vol. 110. P. 16066–16081. DOI: 10.1021/jp063552y.
6. Измайлов, Н. А. Электрохимия растворов. М. : Химия, 1966. С. 575.
7. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 90<sup>th</sup> edition, N. Y., 2009–2010.

# ГЛАВА 15

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Химические процессы можно использовать для получения электрической энергии с помощью электрохимических элементов [1]. Под получением энергии будем понимать получение удобной для использования формы энергии за счет преобразования других форм энергии. Электрохимические элементы обладают существенной особенностью, которая отличает их от других химических систем, а именно: в электрохимических элементах реакции окисления и восстановления разделены пространственно и осуществляются на электродах. Это позволяет управлять химическими реакциями на электродах и получать электричество и разнообразные химические продукты. Кроме того, электрохимические системы широко применяют для определения термодинамических параметров индивидуальных веществ, а также в различных измерениях, например концентраций, рН и т. д.

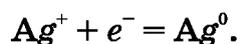
### 15.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Под электродом понимают проводник электричества, погруженный в электролит. Электролит может быть жидким или твердым. Каждый электрод характеризуется электродным межфазным потенциалом — разностью электростатических потенциалов (или напряжений) между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Величины электродных межфазных потенциалов измеряют в единицах электрического напряжения — вольтах (В).

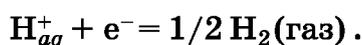
Классификацию электродов осуществляют обычно в соответствии с химической природой веществ, участвующих в электродном процессе.

Электроды первого рода — системы, у которых восстановленной формой является металл, а окисленной формой — ионы этого металла [1]. Значения электродных потенциалов зависят от активности окисленной формы.

Примером электрода первого рода может служить серебро, опущенное в раствор его растворимой соли  $AgNO_3$ . На электроде происходит реакция

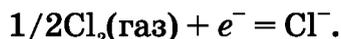


К электродам первого рода относится также водородный электрод, который представляет собой платинированную платину, погруженную в раствор кислоты и обдуваемую потоком газообразного водорода. На электроде происходит обратимая реакция

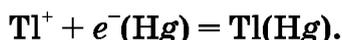


Потенциал водородного электрода, у которого активность ионов водорода равна единице и летучесть газообразного водорода равна 1 бар, принимают за нуль отсчета стандартных электрохимических потенциалов. Такой электрод называют **нормальным водородным электродом** и обычно обозначают «НВЭ».

Все упомянутые выше электроды обратимы по отношению к катиону. Но существуют электроды первого рода, обратимые по аниону. Таким является, например, хлорный электрод, устроенный аналогично водородному, на котором протекает обратимая реакция

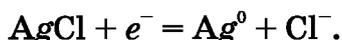


К электродам первого рода относятся также амальгамные электроды, в которых восстановленная форма вещества представляет собой металл, растворенный в металлической ртути. Например, в случае амальгамы таллия:



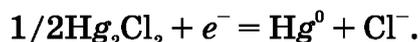
Для электродов первого рода принята запись в виде  $\text{Me}^0|\text{Me}^{n+}$ . Здесь  $\text{Me}^0$  — восстановленная форма (*Red*) вещества электрода (например металл),  $\text{Me}^{n+}$  — окисленная форма (*Ox*). Вертикальная черта обозначает границу раздела двух фаз.

**Электроды второго рода** — системы, состоящие из металла, покрытого его труднорастворимой солью и погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Электрод обратим по отношению к аниону. Типичный электрод второго рода — хлорсеребряный электрод, который представляет собой металлическое серебро, покрытое осадком хлористого серебра и погруженное в раствор с анионами хлора. На этом электроде происходит окислительно-восстановительная реакция



Концентрацию анионов в растворе можно сделать постоянной, если использовать насыщенный раствор хлоридсодержащей соли, например  $\text{KCl}$ . Это позволяет использовать хлорсеребряный электрод в качестве очень точного и стабильного электрода сравнения.

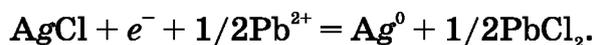
В качестве электрода сравнения часто употребляют и каломельный электрод (каломель — труднорастворимая соль  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), на котором происходит реакция:



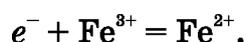
Для электродов второго рода принята запись в виде  $\text{Me}^0|\text{Me}_n\text{X}_m|\text{X}^-$ . Здесь  $\text{Me}_n\text{X}_m$  — труднорастворимая соль, гидроксид и т. д., нанесенные на металл,  $\text{X}^-$  — ион в растворе электролита.

**Электроды третьего рода** — системы, у которых значение электродного потенциала не зависит от активности окисленной и восстановленной формы вещества, а определяется величиной активности катионов в растворе. Такие электроды состоят из металла, на котором осаждены две труднорастворимые соли. Например, серебро, покрытое сначала хлори-

стым серебром, а затем хлоридом свинца, погруженное в раствор растворимой соли свинца, например  $\text{PbNO}_3$ . На этом электроде идет процесс:



Встречаются также окислительно-восстановительные электроды, значение электродного потенциала которых зависит от активности окисленной и восстановленной формы ионов в растворе. Этот электрод состоит обычно из металла (платины, палладия и т. д.), инертного в отношении окислительно-восстановительных превращений и погруженного в раствор, содержащий ионы как высшей, так и низшей форм окисления, например в раствор катионов железа, способных к окислительно-восстановительным превращениям:

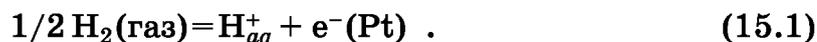


При обозначении окислительно-восстановительного электрода указывают природу пары соединений, претерпевающих окислительно-восстановительные превращения, и нейтрального металла в виде *Ox*, *Red*(Pt), например  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ (Pt).

## 15.2. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. ГАЛЬВАНИ ПОТЕНЦИАЛ

Механизм образования электродных потенциалов рассмотрим в рамках модели отдельных ионов [2] на примере водородного электрода. Водородный электрод представляет собой металлическую пластину, покрытую платиновой чернью и частично погруженную в раствор кислоты. Платиновая пластина обдувается потоком газообразного водорода.

На таком электроде молекула водорода диссоциирует с образованием протона в растворе и электрона проводимости в платине:



При этом металлическая платина заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Как следствие, возникает разность потенциалов между платиной и раствором. Поэтому при рассмотрении равновесия для приведенной реакции диссоциации необходимо учесть, что  $\text{H}_{aq}^+$ , покидая платину, совершает работу ( $w$ ) против электрических сил:

$$w = F[\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})], \quad (15.2)$$

где  $F$  — число Фарадея ( $F = 96485$  кулон/моль),  $\varphi(p)$  — электрический потенциал раствора вдали от электрода,  $\varphi(\text{Pt})$  — электрический потенциал платинового электрода.

Величина  $\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})$  представляет собой Гальвани-потенциал на границе платина — раствор:

$$\Delta_{\text{Pt}}^p = \varphi(p) - \varphi(\text{Pt}) . \quad (15.3)$$

Работа в (15.2) рассчитана на один моль протонов. Источником энергии для совершения этой работы служит термическая энергия раствора. Таким образом, в равновесии

$$1/2\mu[\text{H}_2(\text{газ})]=\mu(\text{H}_{aq}^+) + F[\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})] + \mu[e^-(\text{Pt})], \quad (15.4)$$

где  $\mu[e^-(\text{Pt})]$  — химический потенциал электрона в платине. Член  $\mu[e^-(\text{Pt})]$  связан с контактной разностью потенциалов. Более детально он будет рассмотрен позднее. Раскрывая (15.4), получаем:

$$1/2\mu^0[\text{H}_2(\text{газ})] + 1/2RT \ln f[\text{H}_2(\text{газ})] = \mu^0(\text{H}_{aq}^+) + RT \ln a(\text{H}_{aq}^+) + F[\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})] + \mu[e^-(\text{Pt})], \quad (15.5)$$

где  $f[\text{H}_2(\text{газ})]$  — летучесть газообразного водорода;  $a(\text{H}_{aq}^+)$  — активность катионов водорода в растворе.

Для величины межфазного потенциала  $\Delta_{\text{Pt}}^p$  из (15.5) находим:

$$\Delta_{\text{Pt}}^p = -\frac{1}{F} \left\{ \varphi^0[\text{H}_2(\text{газ})] + RT \ln \frac{a(\text{H}_{aq}^+)}{\sqrt{f[\text{H}_2(\text{газ})]}} + \mu[e^-(\text{Pt})] \right\}, \quad (15.6)$$

где

$$\varphi^0[\text{H}_2(\text{газ})] = \mu^0(\text{H}_{aq}^+) - 1/2\mu^0[\text{H}_2(\text{газ})] \quad (15.7)$$

представляет собой стандартный электродный потенциал водородного электрода, принимаемый равным нулю для стандартных условий: давление газообразного водорода равно 1 бар, активность ионов водорода равна 1 моль/л.

Полагая, что для газообразного водорода летучесть и давление совпадают, летучесть в (15.6) можно заменить на давление водорода  $p[\text{H}_2(\text{газ})]$ . Величину

$$\varphi[\text{H}_2(\text{газ})] = \varphi^0[\text{H}_2(\text{газ})] + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}_{aq}^+)}{\sqrt{p[\text{H}_2(\text{газ})]}} \quad (15.8)$$

обычно называют потенциалом полуэлемента или электродным потенциалом. В общем случае потенциал полуэлемента записывают в виде:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (15.9)$$

где  $a(\text{Ox})$  и  $a(\text{Red})$  — активности восстановленной и окисленной форм ионов в растворе соответственно,  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции. Уравнение (15.9) представляет собой уравнение Нернста для электрода. В случае водородного электрода окисленной формой является протон, а восстановленной — молекулярный водород.

Приведенное выражение (15.9) для потенциала полуэлемента носит общий характер. Подстановка численных значений в (15.9) при  $T = 298,15 \text{ K}$  дает

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}. \quad (15.10)$$

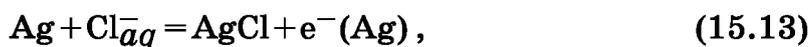
В случае электродов первого рода, на которых протекает реакция



под величиной  $\varphi^0$  понимают

$$\varphi^0 = \frac{\mu^0(Me^{n+}) - \mu^0(Me^0)}{nF}. \quad (15.12)$$

Рассмотрим потенциал электродов второго рода на примере хлорсеребряного электрода. На электроде происходит реакция



в результате которой электрод заряжается отрицательно, а раствор — положительно, но не за счет перехода ионов  $Ag^+$  в объем раствора, а за счет ухода анионов хлора из объема раствора на хлорсеребряный электрод. На перенос анионов хлора из раствора к электроду затрачивается работа против сил электрического поля

$$Q(Cl^-)F[\varphi(Ag) - \varphi(p)], \quad (15.14)$$

где  $Q(Cl^-)$  — заряд аниона хлора, равный  $(-1)$ . Если опять ввести число электронов  $n$ , участвующих в процессе переноса анионов хлора, то последнее выражение примет вид

$$-nF[\varphi(Ag) - \varphi(p)],$$

Приравнивая химические потенциалы веществ, участвующих в реакции, получаем

$$\begin{aligned} \mu^0(Ag) + RT \ln a(Ag) + \mu^0(Cl_{aq}^-) + RT \ln a(Cl_{aq}^-) = \\ \mu^0(AgCl) + RT \ln a(AgCl) - nF[\varphi(Ag) - \varphi(p)] + n\mu[e^-(Ag)]. \end{aligned}$$

Для величины  $\varphi(Ag) - \varphi(p)$  находим:

$$\begin{aligned} \varphi(Ag) - \varphi(p) = \frac{\mu^0(AgCl) - \mu^0(Ag) - \mu^0(Cl_{aq}^-) + n\mu[e^-(Ag)]}{nF} + \\ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(AgCl)}{a(Cl_{aq}^-)a(Ag)} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(AgCl)}{a(Cl_{aq}^-)a(Ag)} + \frac{\mu[e^-(Ag)]}{F}, \end{aligned} \quad (15.15)$$

где

$$\varphi^0 = \frac{\mu^0(AgCl) - \mu^0(Ag) - \mu^0(Cl_{aq}^-)}{F}. \quad (15.16)$$

Эту величину называют стандартным электродным потенциалом хлорсеребряного электрода и определяют относительно стандартного водородного электрода.

Необходимо отметить, что в случае хлорсеребряного электрода обычно полагают, что активности твердых тел равны единице. В этой ситуации

$$\varphi(\text{Ag}) - \varphi(p) = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Cl}^-_{aq}). \quad (15.17)$$

Аналогичным образом вводят значения стандартных электродных потенциалов для любых электродов. Эти величины приводятся в таблицах. Стандартные электродные потенциалы для разных электродных процессов (пар реагентов) могут варьироваться в достаточно широких пределах (таблица 15.1).

Таблица 15.1

Значения стандартных электродных потенциалов [1, с. 244]

Полуреакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,931
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,868
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,372
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,7618
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,7996
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,92
$\text{Pu}^{3+} + 3e^- = \text{Pu}$	2,03
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87

Металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше нуля, способны вытеснять водород из растворов кислот.

### 15.3. ТИПЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Гальванический элемент предназначен для получения электрической энергии. Гальванические элементы могут состоять из электродов, погруженных в один и тот же электролит, или в электролиты разной природы. В зависимости от того, имеет ли место перенос ионов через жидкостную границу, электрические цепи называют цепями без переноса и с переносом.

**Цепь без переноса** — это цепь без жидкостной границы. Например:  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ . Здесь оба электрода погружены в один и тот же раствор хлористого водорода.

**Цепь с переносом** — это цепь с жидкостной границей. Например:  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+};\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ . Здесь элементы погружены в растворы различной природы. Контакт между двумя растворами обеспечивается с помощью специальных приспособлений, например, соевым мостиком, состоящим из трубки, заполненной смесью влажного желеобразного вещества агар-

агара с солью сильного электролита ( $\text{KNO}_3$ ). Протекание электрического тока через такой мостик обеспечивается миграцией катионов  $\text{K}^+$  через желеобразную субстанцию.

Цепь может быть **концентрационной**. Работа элементов с такой цепью осуществляется за счет выравнивания концентраций электролита. Такие цепи также могут быть как с переносом, так и без переноса. Например, элемент  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(C_1)|\text{AgNO}_3(C_2)|\text{Ag}$  представляет собой цепь с переносом. Соединение двух растворов разной концентрации может осуществляться как с помощью солевого мостика, так и с помощью мембраны, пропускающей только ионы серебра.

Примером концентрационной цепи без переноса может служить элемент  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}(C_1)|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}(C_2)|\text{Pt}(\text{H}_2)$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации электролита.

#### 15.4. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Под гальваническим элементом понимают два электрода, соединенных проводником. Классическим примером гальванического элемента является элемент Даниеля — Якоби  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ , в котором протекает реакция:



Вертикальная черта указывает на существование поверхности раздела фаз. Пунктирная черта говорит о существовании диффузионного потенциала между двумя растворами [1, с. 236]. Диффузионный потенциал возникает благодаря различию в скоростях перехода катионами и анионами границы между растворами.

Справа обычно принято записывать электрод с более положительным значением  $\varphi^0$ . В элементе Даниеля — Якоби положительным электродом является медный электрод, а отрицательным — цинковый. Медный электрод называется катодом. На нем происходит восстановление ионов меди. Отрицательно заряженный цинковый электрод, на котором происходит окисление цинка, называется анодом.

Под электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента понимают предельное значение разности электродных потенциалов (напряжений)  $\varphi_{\text{пр}} - \varphi_{\text{лев}}$  при токе через элемент, стремящимся к нулю. В этом определении  $\varphi_{\text{пр}}(\varphi_{\text{лев}})$  — электродный потенциал правого (левого) электрода. Величина ЭДС положительна.

Создадим гальванический элемент из двух электродов первого рода:  $\text{Me}_1|\text{Me}_1^{n_1+}|\text{Me}_2|\text{Me}_2^{n_2+}$ . Исходя из общей формулы (15.9), записываем выражения для потенциалов обоих электродов:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_1(\text{Ox})}{a_1(\text{Red})}, \\ \varphi_2 &= \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_2(\text{Ox})}{a_2(\text{Red})}. \end{aligned} \quad (15.19)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — число электронов, переносимых к электродам. ЭДС гальванического элемента определяется разностью величин  $\varphi_2$  и  $\varphi_1$ :

$$\begin{aligned} E &= \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_2(Ox)}{a_2(Red)} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_1(Ox)}{a_1(Red)} = \\ &= E^* + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{a_2^{n_1}(Ox) a_1^{n_2}(Red)}{a_2^{n_1}(Red) a_1^{n_2}(Ox)}, \end{aligned} \quad (15.20)$$

где величина  $E^*$ :

$$E^* = E^0 + \frac{\mu[e^-(Me_2)] - \mu[e^-(Me_1)]}{F}. \quad (15.21)$$

Величину  $E^0$  называют стандартной разностью электродных потенциалов:

$$E^0 = \frac{\mu_2^0(Me_2^{n_2+}) - \mu^0(Me_2)}{n_2 F} - \frac{\mu_1^0(Me_1^{n_1+}) - \mu^0(Me_1)}{n_1 F}. \quad (15.22)$$

Каждое слагаемое в правой части представляет собой значение стандартного электродного потенциала, приведенного к одному электрону.

Последний член в формуле (15.22) связан с контактной разностью потенциалов двух металлов, которая не входит в расчеты термодинамических параметров реакций, протекающих в гальваническом элементе. Поэтому его всегда стараются исключить. Экспериментально исключение контактной разности потенциалов из величины напряжения элемента достигается исследованием электродных реакций в элементах с «правильно разомкнутой цепью», в которых измерение разности потенциалов двух электродов проводится между одинаковыми металлами. Например, к металлу  $Me_2$  присоединяют первый металл  $Me_1$ , и к измерительному прибору подсоединяют проводники, сделанные из первого металла.

Напряжение гальванического элемента записывают в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{a_2^{n_1}(Ox) a_1^{n_2}(Red)}{a_2^{n_1}(Red) a_1^{n_2}(Ox)}. \quad (15.23)$$

Уравнение (15.23) называют уравнением Нернста. Оно играет важную роль при описании электрохимических процессов и расчете их термодинамических параметров.

## 15.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РАБОТА И ТЕПЛОТА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Обычно считается [1, с. 261, 265], что источником энергии в гальванических элементах является энергия Гиббса. Однако гальванические источники энергии должны подчиняться общим правилам получения энергии (гл. 7).

### 15.5.1. Качественное рассмотрение

#### Концентрационный элемент

В качестве примера концентрационного элемента можно взять два цинковых электрода первого рода с различными концентрациями соли цинка в электродных растворах (рис. 15.1). Электроды помещены в термостат. Будем считать, что концентрация соли в левом (первом) электродном растворе меньше, чем в правом (втором). При получении электрической энергии концентрация соли в первом электроде возрастает, а во втором уменьшается. В конце процесса концентрации солей выравниваются. Процесс обратимого выравнивания концентраций полностью аналогичен процессу обратимого смешения растворов. При обратимом смешении растворов в условиях постоянства температуры и давления всегда производится полезная работа (главы 7 и 13). Наша задача заключается в выявлении источника энергии для совершения работы концентрационными элементами. Отметим, что изменение функции Гиббса не является источником энергии, т. к. функция Гиббса энергией не является.

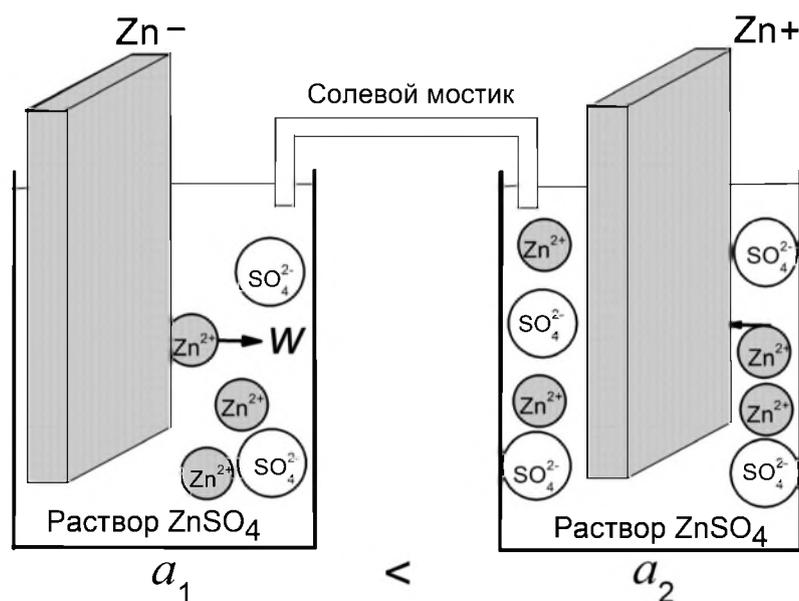


Рис. 15.1

Концентрационный элемент

При смешении идеальных растворов изменение энтальпии равно нулю. Следовательно, идеальные растворы при отсутствии специальных инструментов (например электродов) не обладают потенциальной энергией для совершения работы. В главе 7 было показано, что сумма энтропий термостата и системы не меняется в обратимом процессе. Так как энтропия растворов при выравнивании концентраций возрастает, то эн-

тропия термостата должна уменьшаться на такую же величину. Энтропия термостата может уменьшиться только путем передачи теплоты растворам. Однако температура растворов не меняется. Это означает, что вся передаваемая растворам теплота расходуется на совершение обратной работы в процессе выравнивания концентраций растворов. Выше было показано, что транспорт ионов от электрода в раствор совершается благодаря термической энергии растворов. Именно на этот ионный транспорт и расходуется теплота термостата. Итак, электрическая работа концентрационного элемента совершается за счет термической энергии термостата (или окружения).

Теперь временно предположим, что термостат отсутствует. Тогда должно происходить охлаждение электродов. Пусть оба электрода отделены друг от друга. На электроде с меньшей концентрацией соли происходит растворение цинка, а на втором электроде — осаждение цинка. Тепловой режим обоих электродов должен быть различным. Так как процесс растворения цинка похож на процесс испарения, то можно полагать, что первый электрод должен охлаждаться сильнее, чем второй. Более того, не исключена возможность, что первый электрод охлаждается, а второй нагревается. В сумме должно превалировать охлаждение и теплота, отбираемая при охлаждении, должна равняться произведенной электрической энергии.

### Гальванический элемент

Создадим гальванический элемент, заменяя второй цинковый электрод концентрационного элемента на электрод первого рода другого химического элемента, например, на медный электрод. Т. к. электроды не влияют на работу друг друга, то первый элемент будет работать точно так же, как и в концентрационном элементе. Следовательно, в отсутствие термостата цинковый электрод может охлаждаться, а медный может нагреваться. Гальванический элемент производит электрическую энергию так же, как и концентрационный элемент, за счет теплоты термостата. К сожалению, нам не удалось найти информации о тепловых процессах в отдельных электродах.

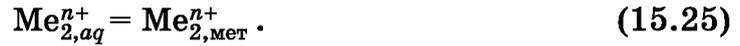
#### *15.5.2. Количественное рассмотрение концентрационных и гальванических элементов*

Рассмотрим гальванический (или концентрационный) элемент, составленный из электродов первого рода, например, цинкового и медного (или двух одинаковых электродов). Пусть внешняя электрическая цепь разомкнута, и электроды находятся в состоянии равновесия. Дальнейшее рассмотрение будет проведено в рамках модели одиночных ионов [2]. Теперь замкнем внешнюю цепь на столь короткий промежуток времени, в течение которого только несколько электронов перейдут с первого электрода на второй с совершением электрической работы.

В результате оба электрода выйдут из состояния равновесия, которое с течением времени будет восстанавливаться. На первом электроде ионы металла будут переходить из металла в раствор:



где  $\text{Me}_{1,\text{мет}}^{n+}$  обозначает ион первого металла в металле,  $\text{Me}_{1,\text{aq}}^{n+}$  обозначает ион первого металла в растворе. На втором электроде процесс происходит в обратном направлении:



Для простоты полагаем, что заряды ионов одинаковы. Активность ионов в растворах обозначим через  $a_1$  и  $a_2$ . В случае концентрационных элементов будем предполагать, что  $a_1 < a_2$ . Сумма уравнений (15.24) и (15.25) описывает химическую реакцию, протекающую в элементе:



Рассмотрим процессы, протекающие на первом электроде с термодинамической точки зрения. Найдем изменение энтальпии термостата и произведенную работу в процессе восстановления нарушенного равновесия. Изменение энтальпии термостата состоит из двух вкладов. Рассмотрим первый вклад, связанный с растворением ионов металла.

Изменение функции Гиббса ( $\Delta_r G_1$ ) при растворении ионов запишем так (все термодинамические расчеты ведутся на один моль ионов):

$$\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT \ln a_1, \quad (15.27)$$

где

$$\Delta_r G_1^0 = \mu^0(\text{Me}_{1,\text{aq}}^{n+}) - \mu^0(\text{Me}_{1,\text{мет}}^{n+}) \quad (15.28)$$

характеризует стандартное изменение функции Гиббса при переходе ионов из металла в раствор в отсутствие электрических полей, и

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0, \quad (15.29)$$

где  $\Delta_r H_1^0$  и  $\Delta_r S_1^0$  представляют собой стандартные изменения энтальпии и энтропии в реакции растворения ионов первого металла. Из (15.27) находим изменение энтальпии в реакции растворения ионов:

$$\Delta_r H_1 = -T^2 \frac{\partial(\Delta_r G_1 / T)}{\partial T} = \Delta_r H_1^0 - RT^2 \frac{\partial \ln a_1}{\partial T}. \quad (15.30)$$

Теплота в объеме ( $-\Delta_r H_1$ ) рассеивается в растворе первого электрода. Энтальпия термостата меняется на величину ( $-\Delta_r H_1$ ) при растворении ионов, что представляет собой первый вклад в изменение энтальпии термостата.

Перейдем к рассмотрению второго вклада в энтальпию термостата. Ионы первого металла после растворения будут переходить вглубь раствора для восстановления равновесного распределения. Этот транспорт

осуществляется против сил электрического поля с совершением работы. Величину этой работы определим, рассмотрев равновесие в реакции (15.24) с учетом электрических сил:

$$\mu^{\circ}(\text{Me}_{1,\text{мет}}^{z+}) = \mu^{\circ}(\text{Me}_{1,\text{ақ}}^{z+}) + RT \ln a_1 + nF \Delta \phi_{\text{мет1}}^{\text{раствор}}, \quad (15.31)$$

где  $F$  — постоянная Фарадея,  $\Delta \phi_{\text{мет1}}^{\text{раствор}}$  — электродный потенциал между металлом и раствором (Гальвани потенциал). Последнее слагаемое в (15.31) (аналог (15.2)) представляет собой работу, затрачиваемую на транспорт ионов против электрических сил, от металла вглубь раствора:

$$w_{1,\text{тр}} = nF \Delta \phi_{\text{мет1}}^{\text{раствор}} = -\Delta_r G_1^{\circ} - RT \ln a_1, \quad (15.32)$$

где  $\Delta \phi_{\text{мет1}}^{\text{раствор}} = \frac{1}{nF} (-\Delta_r G_1^{\circ} - RT \ln a_1)$ . Работа  $w_{1,\text{тр}}$  выполняется за счет термической энергии раствора, т. к. других источников энергии нет. Выполнение этой работы приводит к охлаждению термостата. Второй вклад в изменение энтальпии термостата равен  $(-w_{1,\text{тр}})$ . Полное изменение энтальпии термостата благодаря процессам на первом электроде описывается выражением

$$\begin{aligned} \Delta H_{1,\text{термостат}} &= -\Delta_r H_1 - w_{1,\text{тр}} = \\ &= -T \Delta_r S_1^{\circ} + RT \ln a_1 + RT^2 \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = -T \Delta_r S_1' \end{aligned} \quad (15.33)$$

где

$$\Delta_r S_1' = \Delta_r S_1^{\circ} - R \ln a_1 - RT \frac{\partial \ln a_1}{\partial T}.$$

Из (15.33) следует, что энтропия  $\Delta_r S_1'$  и стандартная энтропия растворения  $\Delta_r S_1^{\circ}$  ионов металла могут быть определены путем калориметрических измерений на первом электроде [3].

Процессы на втором электроде протекают в обратном направлении. Соответствующие уравнения будут отличаться знаком:

$$\Delta_r H_2 = -\Delta_r H_2^{\circ} + RT^2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial T}, \quad (15.34)$$

$$w_{2,\text{тр}} = nF \Delta \phi_{\text{мет2}}^{\text{раствор}} = \Delta_r G_2^{\circ} + RT \ln a_2, \quad (15.35)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{2,\text{термостат}} &= -\Delta_r H_2 - w_{2,\text{тр}} = \\ &= T \Delta_r S_2^{\circ} - RT \ln a_2 - RT^2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} = T \Delta_r S_2' \end{aligned} \quad (15.36)$$

$$\Delta_r S_2' = -\Delta_r S_2^{\circ} + R \ln a_2 + RT \frac{\partial \ln a_2}{\partial T}.$$

Суммарная работа, затрачиваемая на зарядку обоих электродов, равна

$$w'_{\text{пол}} = -w_{1,\text{тр}} - w_{2,\text{тр}} = -\Delta_r G_2^0 + \Delta_r G_1^0 - RT \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (15.37)$$

Энергия заряженных электродов играет роль потенциальной энергии. При замыкании внешней цепи эта энергия высвобождается как электрическая работа. Полное изменение энтальпии термостата представляет собой сумму выражений (15.33) и (15.36):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{термостат}} &= \Delta H_{1,\text{термостат}} + \Delta H_{2,\text{термостат}} = \\ &= T(\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0) - RT \ln \frac{a_2}{a_1} - RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} - \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right). \end{aligned} \quad (15.38)$$

Полная энергия, получаемая от элемента ( $E_1$ ), представляет собой сумму электрической энергии ( $-w'_{\text{пол}}$ ) и изменения термической энергии термостата ( $\Delta H_{\text{термостат}}$ ):

$$\begin{aligned} E_1 &= -w'_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{термостат}} = \\ &= \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 - RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} - \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right). \end{aligned} \quad (15.39)$$

Эта величина представляет собой изменение энтальпии необратимой реакции (15.26).

Таким образом, электрическая энергия гальванического элемента в обратимом процессе вырабатывается за счет потребления теплоты термостата. Прямое преобразование химической энергии реакции в электрическую энергию, минуя тепловые стадии, не имеет места.

Отметим, что в отличие от равновесного ящика Вант-Гоффа (раздел 7.4), электрическая работа и выделение теплоты происходит в гальванических и концентрационных элементах в одной и той же области пространства вблизи металлических электродов. Поэтому получить отдельно теплоту и полезную работу не удастся.

Предположим теперь, что электроды размещены в различных термостатах. Тогда сумма ( $E_2$ ) электрической работы ( $-w'_{\text{пол}}$ ) и изменения термической энергии второго электрода равна:

$$\begin{aligned} E_2 &= -w'_{\text{пол}} + \Delta H_{2,\text{термостат}} = \\ &= \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 + T\Delta_r S_1^0 - RT \ln a_1 - RT^2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial T}. \end{aligned} \quad (15.40)$$

(Заметим, что мы учитываем изменение термической энергии только для второго термостата, т. к. процессы на первом электроде (например цинковом) происходят, скорее всего, с охлаждением первого электрода. Температура первого электрода восстановится в дальнейшем за счет теплоты окружающей среды.)

Значение  $E_2$  может превосходить величину  $E_1$ . Действительно,

$$E_2 - E_1 = T\Delta_r S_1^0 - RT \ln a_1 - RT^2 \frac{\partial \ln a_1}{\partial T}. \quad (15.41)$$

Из (15.40) и (15.41) следует, что наряду с электрической энергией дополнительно может образовываться термическая энергия.

В случае концентрационного элемента уравнения (15.37)–(15.40) принимают вид (15.42)–(15.45) соответственно:

$$w'_{\text{пол}} = -RT \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (15.42)$$

$$\Delta H_{\text{термостат}} = -RT \ln \frac{a_2}{a_1} - RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} - \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right), \quad (15.43)$$

$$E_1 = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} - \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right), \quad (15.44)$$

$$E_2 = T\Delta_r S^0 - RT \ln a_1 - RT^2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial T}. \quad (15.45)$$

Разность  $E_2 - E_1$  для концентрационного элемента определяется уравнением (15.41). Для идеальных растворов из (15.39) следует:

$$E_1 = -w'_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{термостат}} = 0. \quad (15.46)$$

Уравнение (15.46) показывает, что электрическая энергия концентрационного элемента возникает за счет термической энергии термостата [1].

Из изложенного материала следует, что электроды концентрационного и гальванического элементов функционируют одинаковым образом. Энергия химических реакций рассеивается в виде теплоты на электродах. Электрическая работа имеет своим источником теплоту электродов. Температура электродов восстанавливается за счет передачи теплоты от термостата.

## 15.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Гальванические элементы являются удобным инструментом для экспериментального определения термодинамических параметров индивидуальных веществ и химических реакций. Процессы в гальванических элементах обратимы, и электроды могут работать в качестве как катодов, так и анодов в зависимости от типа составленной пары. Существенно, что электрохимические элементы совершают полезную работу практически без работы расширения.

### 15.6.1. Определение величины стандартного электродного потенциала $E^\circ$

Рассмотрим процедуру определения  $E^\circ$  на примере хлорсеребряного электрода. Для этого составим цепь без переноса, в которой хлорсеребряный и водородный электроды погружены в водный раствор HCl. Согласно выражениям (15.8) и (15.17), напряжение созданного электрохимического элемента равно:

$$\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{H}_2) = \varphi^\circ(\text{Ag}) - \varphi^\circ(\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p}}{a(\text{Cl}^-_{aq})a(\text{H}^+_{aq})}. \quad (15.47)$$

Будем считать, что давление водорода в водородном электроде поддерживается постоянным и равным 1 бар. Тогда напряжение элемента будет равным:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^-_{aq})a(\text{H}^+_{aq})] = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl}), \quad (15.48)$$

где  $a(\text{HCl}) = a(\text{Cl}^-_{aq})a(\text{H}^+_{aq})$  — активность водного раствора соляной кислоты. Переходя к концентрациям ( $C$ ) и считая HCl сильным электролитом, получаем:

$$E = E^\circ - 2(RT/F) \cdot \ln C - 2(RT/F) \cdot \ln \gamma_{\pm}. \quad (15.49)$$

В соответствии с уравнением Дебая — Хюккеля можно написать:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A\sqrt{C} + f(C), \quad (15.50)$$

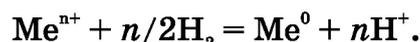
где  $f(C)$  — некоторая функция, отражающая отклонение величин  $\ln \gamma_{\pm}$  от предельного уравнения Дебая — Хюккеля. Таким образом,

$$E + 2(RT/F) \cdot (\ln C - A\sqrt{C}) = E^\circ - 2(RT/F) \cdot f(C). \quad (15.51)$$

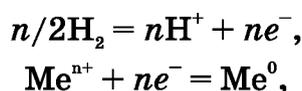
Отсюда видно, что, рассматривая величину  $E + 2RT/F \cdot (\ln C - A\sqrt{C})$  как функцию от  $C$  и экстраполируя полученную зависимость к  $C = 0$ , легко найти значение  $E^\circ$ .

### 15.6.2. Определение параметров реакций из электрохимических данных

Рассмотрим процедуру нахождения  $\Delta_r G^\circ$  на примере реакции восстановления ионов металла ( $\text{Me}^{n+}$ ) молекулярным водородом:



Эту реакцию можно представить в виде суммы двух электродных полуреакций:



происходящих на электродах в гальваническом элементе



Величина стандартной разности электродных потенциалов для рассматриваемого элемента равна

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Me}) - \varphi^{\circ}(\text{H}_2) = \frac{\mu^{\circ}(\text{Me}^{n+}) - \mu^{\circ}(\text{Me}^0)}{nF} - \frac{\mu^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+) - \mu^{\circ}(\text{H}_2)}{F}. \quad (15.52)$$

Изменение стандартной функции Гиббса  $\Delta_r G^{\circ}$  реакции восстановления ионов металла в растворе определяется выражением:

$$\Delta_r G^{\circ} = \mu^{\circ}(\text{Me}^0) + n\mu^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+) - \mu^{\circ}(\text{Me}^{n+}) - n/2\mu^{\circ}(\text{H}_2). \quad (15.53)$$

Сравнивая выражения (15.52) и (15.53), находим:

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE^{\circ}. \quad (15.54)$$

Соответственно, для константы равновесия реакции, происходящей в гальваническом элементе, получаем:

$$\ln K = -nFE^{\circ}/RT. \quad (15.55)$$

Измеряя в эксперименте зависимость  $E^{\circ}$  от температуры, получаем величины  $\Delta_r H^{\circ}$  и  $\Delta_r S^{\circ}$ :

$$\Delta_r S^{\circ} = nF \left( \frac{\partial E^{\circ}}{\partial T} \right)_p, \quad (15.56)$$

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r G^{\circ} + T\Delta_r S^{\circ}.$$

Используя формулу

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

для  $\Delta_r C_p^{\circ}$  получаем:

$$\Delta_r C_p^{\circ} = nFT \left( \frac{\partial^2 E^{\circ}}{\partial T^2} \right)_p. \quad (15.57)$$

Для расчета теплоты химического процесса существенно, что в гальваническом элементе происходит равновесный процесс, для которого теплота определяется выражением:

$$q = T\Delta_r S^{\circ} = nFT \left( \frac{\partial E^{\circ}}{\partial T} \right)_p. \quad (15.58)$$

Кроме того, в процессе функционирования гальванического элемента в условиях  $p$ ,  $T = \text{const}$  электрическим током может совершаться полезная работа, равная

$$w' = \Delta G(T, p) = -nFE. \quad (15.59)$$

Для определения коэффициентов активности используют уравнение (15.49):

$$\ln \gamma_{\pm} = (E^{\circ} - E)/(2RT/F) - \ln C. \quad (15.60)$$

Измеряя в эксперименте  $E$ , используя значение  $E^\circ$  и зная концентрации растворов, в которые опущены электроды, можно рассчитать коэффициенты активности.

### 15.6.3. Определение ионного произведения воды с помощью гальванических элементов

Для определения ионного произведения воды можно использовать цепь



При давлении водорода 1 бар ЭДС элемента равно:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^-_{aq})a(\text{H}^+_{aq})].$$

Величину  $a(\text{H}^+_{aq})$  можно найти через ионное произведение воды:

$$a(\text{H}^+_{aq}) = K_w / a(\text{OH}^-_{aq}).$$

Тогда:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^-_{aq}) \cdot K_w / a(\text{OH}^-_{aq})] =$$

$$E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{OH}^-_{aq})].$$

Если концентрация NaCl равна концентрации NaOH, то в области применимости предельного уравнения Дебая — Хюккеля можно положить  $a(\text{Cl}^-_{aq}) \approx a(\text{OH}^-_{aq})$ . Тогда:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w.$$

Таким образом, значение  $K_w$  можно определить, экстраполируя измеряемые величины напряжения гальванического элемента  $E$  на нулевые концентрации NaOH и NaCl при условии их равенства.

Аналогичным образом с помощью гальванических элементов определяют константы диссоциации слабых кислот и слабых оснований.

## 15.7. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химические источники тока (ХИТ) можно разделить на три категории [4, 5]:

- первичные — гальванические батареи, предназначенные для однократного использования;
- вторичные — аккумуляторы для многократного использования;
- топливные элементы, аналогичные гальваническим батареям, в которых используется непрерывная подача реагентов и непрерывный отбор продуктов.

Детальная информация по ХИТ приведена в [4].

## Первичные ХИТ

Промышленность предлагает батарейки из разнообразных материалов с различными электрическими параметрами [4, с. 93]. Приведем параметры некоторых из них (табл. 15.2).

Таблица 15.2

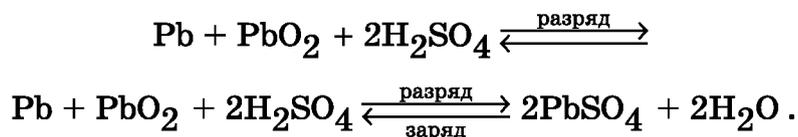
Характеристики некоторых первичных ХИТ

Система	Напряжение, В
Zn ZnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl MnO <sub>2</sub>	1,25
Zn KOH MnO <sub>2</sub>	1,25
Zn KOH Ag <sub>2</sub> O	1,6
Li LiClO <sub>4</sub>  MnO <sub>2</sub>	3,0
Li LiAlCl <sub>4</sub> , SOCl <sub>2</sub>  SOCl <sub>2</sub>	3,5

Благодаря невысокой стоимости, очень большое распространение получили марганцево-цинковые ХИТ. Литиевые ХИТ превосходят марганцево-цинковые ХИТ по многим параметрам, но они значительно дороже.

## Вторичные ХИТ

Наиболее широкое распространение получили кислотные свинцовые аккумуляторы, электрохимические процессы в которых можно представить в следующей упрощенной форме [4, с. 286]:



Характеристики некоторых вторичных ХИТ представлены в таблице 15.3.

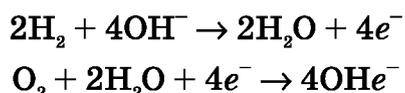
Таблица 15.3

Характеристики некоторых вторичных ХИТ [4, с. 93]

Система	Напряжение, В
Кислотный свинцовый	2,0–1,8
Никель-кадмиевый	1,25–1
Никель-цинковый	1,6–1,4
Литий-ионный	3,7–2,5

## Топливные элементы

Наиболее простым является водородно-кислородный топливный элемент [5]. В этом элементе происходит окисление водорода на аноде и восстановление кислорода на катоде:



ЭДС этого элемента близок к 1,23 В. В качестве топлива в таких элементах можно использовать различные вещества, такие как метан, метанол, монооксид углерода. Эффективность работы топливных элементов достигает 65%.

### Литература

1. *Дамаскин, Б. Б., Петрий, О. А., Цирлина, Г. А.* Электрохимия, М.: КолосС, 2006. С. 670.
2. *Rockwood, A. L.* Meaning and Measurability of Single-Ion Activities, the Thermodynamic Foundations of pH, and the Gibbs Free Energy for the Transfer of Ions between Dissimilar Materials *ChemPhysChem* 2015, 16, 1978–1991. DOI: 10.1002/cphc.201500044
3. *Schuster, R.* Electrochemical microcalorimetry at single electrodes *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 1:88–94 DOI: [org/10.1016/j.coelec.2017.01.007](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.01.007)
4. *Коровин, Н. В., Скундин, А. М.* Химические источники тока. М. : МЭИ, 2003. С. 740.
5. *Коровин, Н. В.* Топливные элементы // СОЖ, № 10, 55–59, 1998.

# ГЛАВА 16

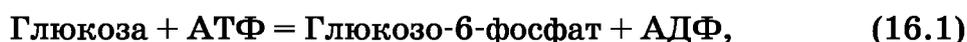
## ТЕРМОДИНАМИКА

### БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

#### 16.1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе будут рассмотрены особенности термодинамического описания биохимических процессов, которые в последнее время оказались в центре внимания мировой науки [1]. Довольно часто [2] необходимость особого подхода к термодинамическому описанию биохимических процессов объясняют использованием в большинстве биохимических работ водных сред с  $pH \approx 7$ , в то время как стандартные термодинамические величины в классической термодинамике отнесены к средам с  $pH = 0$ . Однако не различие в стандартных значениях  $pH$  лежит в основе особого подхода к биохимическим системам. Необходимость несколько иной постановки рассмотрения термодинамики биохимических реакций обусловлена, главным образом, сложностью биохимических систем и разнообразием молекулярных форм веществ, принимающих участие в биохимических реакциях. Поэтому целью данной главы является изложение основ относительно простого но, тем не менее, достаточно строгого подхода, позволяющего рассматривать биохимические процессы с термодинамической точки зрения в условиях, усложненных присутствием нескольких форм вещества [1].

Уравнения биохимических реакций обычно записывают в достаточно общей форме, например, первая стадия гликолиза выглядит так [3]:



где АТФ — аденозинтрифосфорная кислота, АДФ — аденозиндифосфорная кислота.

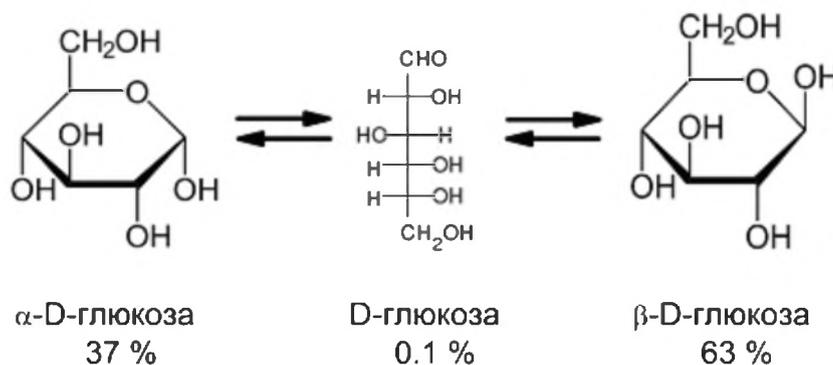


Рис. 16.1

*Равновесные формы D-глюкозы при температуре 20°C. Состав равновесной смеси дан в соответствии с [4, с. 108].*

Существенно однако, что в водных растворах молекулы многих биологически важных веществ могут существовать в различных изомерных формах. Например, молекула глюкозы может существовать, в основном, в трех формах ( $\alpha$ ,  $\beta$  и нециклическая структура) [4, с. 108]. Все эти формы находятся в равновесии:

Аналогичным, но еще более сложным образом обстоит дело и с АТФ. В водном растворе вблизи  $pH = 7$  АТФ существует в трех различных равновесных формах, возникающих в результате кислотной диссоциации, а именно, в формах  $ATP^{4-}$ ,  $HATP^{3-}$ ,  $H_2ATP^{2-}$ . Каждая из этих форм способна вступать в реакцию с глюкозой. Аналогичным образом следует рассматривать и кислотную диссоциацию АДФ, которая приводит вблизи  $pH = 7$  к формам  $ADP^{3-}$  и  $HADP^{2-}$ . Это означает, что вместо одной реакции (16.1) необходимо рассматривать 18 реакций, причем каждая реакция будет характеризоваться своими термодинамическими параметрами. Поэтому в целях простоты анализа предпочтительнее использовать термодинамическое описание, в котором рассматриваются суммарные концентрации всех возможных форм субстратов превращений. Под концентрациями глюкозы и АТФ будем понимать суммы концентраций всех форм этих молекул:

$$[\text{Глюкоза}] = [\text{Глюкоза-}\alpha] + [\text{Глюкоза-}\beta] + [\text{нециклическая структура}], \quad (16.2)$$

$$[ATP] = [ATP^{4-}] + [HATP^{3-}] + [H_2ATP^{2-}]. \quad (16.3)$$

Аналогичные выражения можно написать и для глюкозо-6-фосфата и АДФ.

Для описания термодинамических равновесий молекул с учетом изомерных форм и кислотной диссоциации была разработана теория [1], аналогичная теории равновесия в системах с изомерами (см. гл. 4). Такой способ описания будем называть трансформированным. Чтобы различать оба способа описания, обычный и трансформированный, в случае второго подхода все термодинамические величины будут снабжаться штрихом.

Химический потенциал, например, АТФ при малой концентрации вещества будем записывать в виде

$$\mu'(ATP) = \mu''(ATP) + RT \ln[ATP].$$

Константу равновесия реакции (16.1) также запишем в трансформированной форме

$$K' = \frac{[\text{Глюкозо-6-фосфат}] \cdot [ADP]}{[\text{Глюкоза}] \cdot [ATP]}. \quad (16.4)$$

Отметим, что если читатель не желает разбираться в термодинамических тонкостях ниже обсуждаемой теории, то он может поверить, что термодинамика биохимических реакций построена корректно, и поэтому он может использовать приведенные здесь термодинамические таблицы (приложения 16-1 и 16-2) в обычной для химической термодинамики манере.

В дальнейшем необходимо различать конкретные частицы веществ и реактанты. Реактант включает все формы молекул, а частицы — только одну из возможных форм. Например, в уравнениях (16.2) и (16.3) слева находится реактант, справа — отдельные частицы.

## 16.2. ТРАНСФОРМИРОВАННЫЕ ФУНКЦИИ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рассмотрим кислотно-основное равновесие



где  $p$  — число атомов водорода в незаряженной частице  $\text{AH}_p$ , а  $\text{AH}_{p-q}^{q-}$  несет отрицательный заряд, равный  $-q$ . В равновесии стехиометрическая сумма химических потенциалов участников реакции равна нулю. Поэтому в случае малой концентрации вещества

$$\Delta_f G^\circ(\text{AH}_p) + RT \ln[\text{AH}_p] = \Delta_f G^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-}) + RT \ln[\text{AH}_{p-q}^{q-}] + q\mu(\text{H}^+), \quad (16.6)$$

где  $\Delta_f G^\circ(\text{AH}_p)$  и  $\Delta_f G^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-})$  — стандартные значения функций Гиббса для образования веществ  $\text{AH}_p$  и  $\text{AH}_{p-q}^{q-}$  при нулевой ионной силе, и

$$\mu(\text{H}^+) = \Delta_f G^\circ(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+), \quad (16.7)$$

где  $a(\text{H}^+)$  — активность ионов водорода.

Уравнение (16.6), описывающее кислотно-основное равновесие, можно преобразовать, добавив к обеим частям равенства член  $[-p\mu(\text{H}^+)]$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{AH}_p) - p\mu(\text{H}^+) + RT \ln[\text{AH}_p] = \\ \Delta_f G^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-}) - (p-q)\mu(\text{H}^+) + RT \ln[\text{AH}_{p-q}^{q-}]. \end{aligned} \quad (16.8)$$

Отсюда видно, что если ввести трансформированные величины

$$\Delta_f G'^\circ(\text{AH}_p) = \Delta_f G^\circ(\text{AH}_p) - p\mu(\text{H}^+), \quad (16.9)$$

и

$$\Delta_f G'^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-}) = \Delta_f G^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-}) - (p-q)\mu(\text{H}^+), \quad (16.10)$$

то (16.8) примет вид

$$\Delta_f G'^\circ(\text{AH}_p) + RT \ln[\text{AH}_p] = \Delta_f G'^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-}) + RT \ln[\text{AH}_{p-q}^{q-}], \quad (16.11)$$

или

$$\mu'(\text{AH}_p) = \mu'(\text{AH}_{p-q}^{q-}), \quad (16.12)$$

где

$$\mu'(\text{AH}_p) = \Delta_f G'^\circ(\text{AH}_p) + RT \ln[\text{AH}_p], \quad (16.13)$$

$$\mu'(\text{AH}_{p-q}^{q-}) = \Delta_f G'^\circ(\text{AH}_{p-q}^{q-}) + RT \ln[\text{AH}_{p-q}^{q-}]. \quad (16.14)$$

Итак, в трансформированном представлении равновесные химические потенциалы форм  $\text{АН}_p$  и  $\text{АН}_{p-q}^{q-}$  равны, что позволяет рассматривать эти формы в качестве псевдоизомеров [1] и применять к ним описанную выше (глава 4) теорию термодинамического равновесия в системах с изомерами. Это означает, что можно рассчитать реальные доли форм  $\text{АН}_{p-q}^{q-}$  в равновесных условиях, отличающихся зарядом  $-q$ . Обозначив эту долю через  $X_q$ , получаем:

$$X_q = \exp[-\Delta_f G'^{\circ}(\text{АН}_{p-q}^{q-}) / RT] / \sum_q \exp[-\Delta_f G'^{\circ}(\text{АН}_{p-q}^{q-}) / RT]. \quad (16.15)$$

Таким образом, можно сформулировать основные положения для описания кислотно-основного равновесия в «трансформированном» подходе.

1. Трансформированная функция Гиббса для произвольного  $i$ -го соединения  $\text{АН } p_i$  имеет вид:

$$G'_i = G_i - p_i \mu(\text{H}^+). \quad (16.16)$$

2. Трансформированный химический потенциал и стандартное значение трансформированного химического потенциала  $i$ -го вещества равны соответственно:

$$\begin{aligned} \mu'_i &= \mu_i - p_i \mu(\text{H}^+) = \mu_i^{\circ} + RT \ln[\text{АН } p_i] = \\ &= \mu_i^{\circ} - p_i \mu(\text{H}^+) + RT \ln[\text{АН } p_i] \end{aligned}, \quad (16.17)$$

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} - p_i \mu(\text{H}^+). \quad (16.18)$$

3. Трансформированная функция Гиббса для всей системы имеет вид:

$$G' = G - \sum_i n_i p_i \mu(\text{H}^+) = \sum_i n_i \mu'_i, \quad (16.19)$$

где суммирование по « $i$ » распространяется на все вещества в термодинамической системе.

Величина  $n_i$  — число молей  $i$ -го вещества в системе.

4. Трансформированный химический потенциал протонов равен нулю:

$$\mu'(\text{H}^+) = \mu(\text{H}^+) - \mu(\text{H}^+) = 0. \quad (16.20)$$

5. Величина  $\mu(\text{H}^+)$  становится независимой «внешней» переменной, что следует из вида дифференциала:

$$dG' = dG - \sum_i n_i p_i d\mu(\text{H}^+), \quad (16.21)$$

а также логически вытекает при исследовании химически инертных буферных растворов со стабилизированным значением рН. Одновременно, равенство (16.21) означает, что если ранее критерием стремления к равновесию было уменьшение  $G$  при постоянных значениях  $T$  и  $p$ , то теперь

критерием стремления к равновесию будет уменьшение  $G'$  при постоянных значениях  $T$ ,  $p$  и  $\mu(\text{H}^+)$  или, что то же,  $T$ ,  $p$  и  $\text{pH}$ :

$$dG'_{T,p,\text{pH}} < 0. \quad (16.22)$$

Условием равновесия системы будет равенство нулю изменения трансформированной функции Гиббса при постоянных значениях  $T$ ,  $p$  и  $\text{pH}$ :

$$\Delta G'_{T,p,\text{pH}} = 0. \quad (16.23)$$

В качестве  $\mu_i^0$  будем использовать, как это и делается в стандартной химической термодинамике, изменение функций Гиббса в трансформированном представлении в процессе образования вещества из базисных простых соединений (см. гл. 2 или [5]). Тогда

$$\mu_i^0 = \Delta_f G_i^0 = \Delta_f G_i^0 - p_i \mu(\text{H}^+). \quad (16.24)$$

Величина  $\Delta_f G_i^0$  представляет собой изменение стандартной функции Гиббса при образовании вещества в растворе в условиях нулевой ионной силы. Учет влияния ионной силы производится, например, в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля (см. гл. 14). Здесь приведем только выражения для функции Гиббса и для коэффициента активности иона при температуре 25°C [1]:

$$\Delta G_i = \Delta G_i(I=0) + RT \ln \gamma_i, \quad (16.25)$$

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{2,914 q_i^2 I^{1/2}}{1 + 1,6 I^{1/2}}, \text{ кДж/моль}, \quad (16.26)$$

где  $q_i$  — заряд частицы.

Значение коэффициента, равное 2,914, вычислено с использованием соотношения (14.46):

$$RT \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left( \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{0.5}.$$

Величина  $\mu(\text{H}^+)$  по определению зависит от активности протонов  $a(\text{H}^+)$ , которая представляет собой произведение концентрации и коэффициента активности:

$$\mu(\text{H}^+) = \mu^0(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+), \quad (16.27)$$

$$a(\text{H}^+) = \gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]. \quad (16.28)$$

Величина  $\mu^0(\text{H}^+)$  по определению равна нулю, в то время как величина коэффициента активности протона зависит от ионной силы раствора  $I$  в соответствии с (16.26). Поэтому выражение для  $\mu(\text{H}^+)$  можно записать в такой форме:

$$\mu(\text{H}^+) = RT \{ \ln[\text{H}^+] + \ln \gamma(\text{H}^+) \} = -RT \text{pH}_c \ln 10 + RT \ln \gamma(\text{H}^+), \quad (16.29)$$

где

$$\text{pH}_c = -\lg[\text{H}^+] — \quad (16.30)$$

аналог рН, но рассчитанный через концентрацию протонов. С учетом (16.25)–(16.30) можно написать полное выражение для трансформированного химического потенциала  $i$ -го иона в растворе:

$$\mu_i^{\circ} = \Delta_f G_i^{\circ} + p_i RT \text{pH}_C \ln 10 - \frac{2,914(q_i^2 - p_i)I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}}. \quad (16.31)$$

Итак, для величины  $\mu_i^{\circ}$  получаем:

$$\mu_i^{\circ} = \Delta_f G_i^{\circ} + \Delta G_{\text{H},i} + \Delta G_{I,i}, \quad (16.32)$$

где введены обозначения

$$\Delta G_{\text{H},i} = p_i RT \text{pH}_C \ln 10 = 5,708 p_i \text{pH}_C, \quad (16.33)$$

$$\Delta G_{I,i} = -\frac{2,914(q_i^2 - p_i)I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}}. \quad (16.34)$$

Из (16.31) видно, что в трансформированном представлении величина  $\text{pH}_C$  непосредственно определяет значение величины  $\mu_i^{\circ}$ . В дальнейшем в данной главе под рН мы будем понимать величину  $\text{pH}_C$ , но индекс «С» будет для краткости опущен. В стандартных условиях ( $T = 298,15$  К,  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25$  М) для величины  $\Delta G_{\text{H},i}$  находим:

$$\Delta G_{\text{H},i} = 39,96 p_i, \text{ кДж/моль}. \quad (16.35)$$

В тех же условиях ( $T = 298,15$  К,  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25$  М) для величины  $\Delta G_{I,i}$  получаем:

$$\Delta G_{I,i} = -0,8097(q_i^2 - p_i), \text{ кДж/моль}. \quad (16.36)$$

Из рассмотрения равновесия изомеров следует, что долю  $k$ -й формы можно рассчитать по (16.17), в которой величины  $\mu_k^{\circ}$  заменены на  $\mu_k^{\circ}$ . Трансформированный химический потенциал смеси  $k$ -х форм равен:

$$\mu^{\circ} = \bar{G}' = \sum_k X_k \mu_k^{\circ} + RT \sum_k X_k \ln X_k \quad (16.37)$$

или, ввиду равенства химических потенциалов всех псевдоизомеров,

$$\mu^{\circ} = \mu_l^{\circ} + RT \ln X_l, \quad (16.38)$$

где под индексом « $l$ » можно понимать любой псевдоизомер.

Выражение для трансформированной энтальпии образования  $i$ -го псевдоизомера можно получить с помощью уравнения  $H = -T^2 \frac{\partial(G/T)}{\partial T}$ , учитывая зависимость диэлектрической постоянной воды от температуры, в виде [1]

$$\Delta_f H_i^{\circ} = \Delta_f H_i^{\circ}(I = 0) + \frac{1,478(q_i^2 - p_i)I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}}. \quad (16.39)$$

Зависимость от рН в (16.39) отсутствует, так как в идеальных системах энтальпия не зависит от концентрации. Изменение трансформированной энтропии для  $i$ -го псевдоизомера можно найти из уравнения  $\Delta G' = \Delta H' - T\Delta S'$ .

Таблица 16.1

Значения величин  $\Delta G_{\text{н}}$ ,  $\Delta G_i$  и их суммы в зависимости от параметров  $p_i$  и  $q$ .  
Стандартные условия:  $T = 298,15$  К,  $\text{pH} = 7$ ,  $I = 0,25$  моль/л

$n_{\text{н}}$ ↓	$\Delta G_{\text{н}}$ кДж/моль	$\Delta G_p$ , кДж/моль					$\Delta G_{\text{н}} + \Delta G_p$ , кДж/моль				
		$q \rightarrow$	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$
0	0	0	-0,81	-3,24	-7,29	-12,95	0	-0,81	-3,24	-7,29	-12,95
1	39,96	0,81	0	-2,43	-6,48	-12,15	40,77	39,96	37,53	33,48	27,81
2	79,91	1,62	0,81	-1,62	-5,67	-11,29	81,53	80,72	78,29	74,24	68,62
3	119,87	2,43	1,62	-0,81	-4,86	-10,53	122,30	121,49	119,06	115,01	109,34
4	159,83	3,24	2,43	0	-4,05	-9,72	163,07	162,26	159,83	155,78	150,11
5	199,79	4,05	3,24	0,81	-3,24	-8,91	203,84	203,03	200,40	196,55	190,88
6	239,75	4,86	4,05	1,62	-2,43	-8,10	244,61	243,80	241,37	237,32	231,65
7	279,71	5,67	4,86	2,43	-1,62	-7,29	285,38	284,57	282,14	278,09	272,42
8	319,65	6,48	5,67	3,24	-0,81	-6,48	326,13	325,32	322,89	318,84	313,17
9	359,61	7,29	6,48	4,05	0	-5,67	366,90	366,09	363,66	359,61	353,94
10	399,57	8,10	7,29	4,86	0,81	-4,86	407,67	406,86	404,43	400,38	394,71
11	439,52	8,91	8,10	5,67	1,62	-4,05	448,43	447,62	445,19	441,14	435,47
12	479,48	9,72	8,91	6,48	2,43	-3,24	489,20	488,39	485,96	481,91	476,24
13	519,43	10,53	9,72	7,29	3,24	-2,43	529,96	529,15	526,72	522,67	517,00
14	559,39	11,29	10,53	8,10	4,05	-1,62	570,68	569,92	567,49	563,44	557,77
15	599,34	12,15	11,29	8,91	4,86	-0,81	611,49	610,63	568,25	564,29	558,53
16	639,30	12,95	12,15	9,72	5,67	0	652,25	651,45	649,02	644,97	639,30

Программа расчета трансформированного стандартного химического потенциала для молекул в псевдоизомерной группе в случае кислотно-основного равновесия сводится к следующим вычислительным процедурам:

1) находим в таблицах или рассчитываем стандартное значение функции Гиббса  $\Delta_f G_i^{\circ}$  при образовании  $i$ -го вещества из простых базисных соединений в водном растворе при 298,15 К и нулевой ионной силе для каждого вещества внутри псевдоизомерной группы;

2) рассчитываем величины  $\Delta G_{\text{н},i}$  и  $\Delta G_{i,i}$  по формулам (16.35) и (16.36) для каждого из членов псевдоизомерной группы или берем эти значения из таблицы 16.1;

3) находим  $\mu_i^{\circ}$  по (16.32). Эту операцию проводим для всех членов псевдоизомерной группы;

4) рассчитываем величину мольной доли для некоторого члена псевдоизомерной группы (или для всех членов псевдоизомерной группы) по формуле (16.37);

5) рассчитываем трансформированное стандартное значение функции Гиббса для всей псевдоизомерной группы по формуле (16.37) или (16.38).

В таблице 16.1 приведены значения  $\Delta G_H$ ,  $\Delta G_I$  и их суммы для  $p_i = n_H$  в интервале от 0 до 16 и по  $q$  от 0 до  $\pm 4$ .

### 16.3. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА ВЕЛИЧИНЫ $\Delta_f G^\circ$ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 16.3.1. CO в газовой фазе

В молекуле CO не содержится атомов водорода, и она не имеет заряда. Поэтому для нее  $\Delta_f G^\circ = \Delta_f G^\circ$ .

#### 16.3.2. H<sub>2</sub> в газовой фазе и в растворе

Молекула водорода, в отличие от молекулы CO, содержит два атома водорода. Поэтому значение трансформированной функции Гиббса для водорода в растворе будет зависеть от pH и ионной силы. Мольная доля водорода в равновесном водном растворе при 25°C и давлении водорода в газовой фазе 1 бар, согласно [6], равна  $1,51 \cdot 10^{-5}$ . Плотность воды при 25°C и давлении 1 бар составляет  $0,9970 \text{ г/см}^3$  [6], что при молярной массе воды, равной 18,015, приводит к величине 55,34 моля воды в литре. Это означает, что растворимость водорода составляет  $8,357 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·бар); данная величина равна константе Генри ( $K_H$ ) для водорода. Величина функции Гиббса образования растворенного водорода из газовой фазы составляет

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_{2, \text{раствор}}) = -RT \ln K_H = 17,57 \text{ кДж/моль.}$$

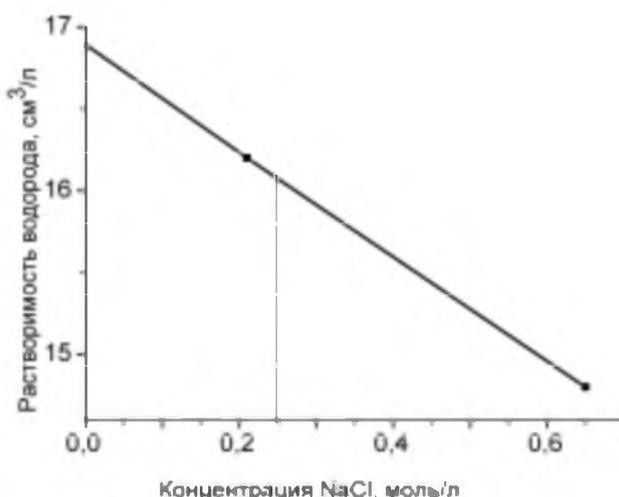


Рис. 16.2

Зависимость растворимости водорода в воде при 25°C от ионной силы [7, с. 27]

Строго говоря, растворимость газов в солевых растворах зависит от концентрации солей в воде, но не очень сильно (рис. 16.2). Значение функции Гиббса при изменении ионной силы от 0 до 0,25 меняется в соответствии с рисунком 16.2 на величину

$$RT \ln(16,81/16,12) = 0,10 \text{ кДж/моль.}$$

Для стандартной ситуации ( $T = 298,15 \text{ К}$ ,  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25 \text{ М}$ ) для растворенного водорода получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{H}_{2, \text{раствор}}) &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_{2, \text{газ}}) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_{2, \text{раствор}}, I = 0) + \\ &+ \Delta G(I = 0, 25) = 0 + 17,57 + 0,10 = 17,67 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Переходя к трансформированным значениям, находим:

$$\begin{aligned} \Delta_f G'^\circ(\text{H}_{2, \text{раствор}}) &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_{2, \text{раствор}}, I = 0,25) + \\ &+ \Delta G_{\text{H}} + \Delta G_I = 17,67 + 79,91 + 1,62 = 99,21 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Влияние ионной силы на растворимость молекулярного водорода в воде учитывать необходимо, т. к. иначе не удастся точно описать равновесие водорода из газовой фазы с растворенным водородом в водном растворе при некоторой ионной силе.

Для водорода в газовой фазе трансформированные значения функции Гиббса таковы:

$$\begin{aligned} \Delta_f G'^\circ(\text{H}_{2, \text{газ}}) &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_{2, \text{газ}}) + \Delta G_{\text{H}} + \Delta G_I = 0 + \\ &+ 79,92 + 1,62 = 81,54 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В трансформированном представлении возникает необходимость учета кислотной диссоциации водорода в воде и в газовой фазе. Реально кислотная диссоциация водорода в газовой фазе и в воде не происходит. Формальный учет кислотной диссоциации в воде производится в рамках общего подхода. Учет кислотной диссоциации в газовой фазе также носит чисто формальный характер. Дело в том, что реальная растворимость определяется разностью стандартных функций Гиббса водорода в воде и в газовой фазе. Эта разность не должна меняться при переходе к трансформированному описанию. Действительно,

$$\Delta_f G'^\circ(\text{H}_{2, \text{раствор}}) - \Delta_f G'^\circ(\text{H}_{2, \text{газ}}) = 17,67 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, учет кислотной диссоциации водорода в жидкой фазе вынуждает обязательно учитывать кислотную диссоциацию и в газовой фазе. Этот пример наглядно показывает, что трансформированные величины являются формальными, а реальное значение имеют только разности трансформированных величин.

### 16.3.3. Аденозин

В качестве стандартного вещества для получения термодинамических характеристик различных биомолекул, участвующих в биохимических реакциях, обычно используют аденозин  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ , для которого

известны стандартные термодинамические параметры образования этого соединения [8] из базисных простых веществ. Так, известны [8] теплота сгорания ( $-5139,4 \pm 3,3$  кДж/моль), данные по теплоемкости аденозина в кристаллической форме начиная с 4 К, а также растворимость в чистой воде, равная  $(1,849 \pm 0,015) \cdot 10^{-2}$  моль/кг. Это позволяет определить стандартные термодинамические характеристики для аденозина в кристаллической форме и в растворе. Химический потенциал в разбавленном растворе записываем как  $\mu = \mu^\circ + RT \ln C$ , где  $C$  — концентрация в моль/л. Использование аденозина в качестве стандарта достаточно удобно, так как в водном растворе аденозин в области физиологически значимых рН существует в незаряженной форме [9]. Термодинамические параметры аденозина приведены в таблице 16.2.

Таблица 16.2

Термодинамические параметры аденозина [8]

Параметр	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·К)
Крист. состояние	$-653,6 \pm 3,6$	$-204,4 \pm 3,6$	$289,57 \pm 0,6$
Водный раствор	$-621,3 \pm 3,6$	$-194,5 \pm 3,6$	$364,6 \pm 0,7$

Изменение функции Гиббса при растворении аденозина с образованием насыщенного раствора равно  $-RT \ln C_{\text{нас}} = 9,89$  кДж/моль. Это приводит к величине функции Гиббса образования аденозина в растворе, равной  $-194,5$  кДж/моль. Для трансформированного значения получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_f G'(\text{аденозин в растворе}, T = 298,15 \text{ К}, \text{pH} = 7, I = 0,25) = \\ = \Delta_f G^\circ(I = 0) + \Delta G_{\text{H}} + \Delta G_I = (-194,5) + 519,43 + 10,53 = 335,46 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

#### 16.3.4. Аденозинтрифосфат (АТФ)

В качестве примера в таблице 16.3 приведены рассчитанные значения вкладов в трансформированную функцию Гиббса для АТФ. Значения  $\Delta_f G_i^{\circ}$  взяты из [1]. Они получены в [10] с использованием термодинамических данных по кислотной диссоциации АТФ, АДФ, аденозинмонофосфата (АМФ) и данных по аденозину (табл. 16.2). Значения  $\Delta_f G_i^{\circ}$  рассчитаны с использованием значений  $\Delta G_{i,\text{H}}$  и  $\Delta G_{i,I}$ , приведенным в таблице 16.3. Мольные доли  $\text{ATP}^{4-}$ ,  $\text{HATP}^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{ATP}^{2-}$  рассчитаны через величины  $\Delta_f G'$  с помощью формул (16.37). Приведенные значения  $X_i$  определяют реальное содержание рассматриваемых частиц в растворе при  $\text{pH} = 7$ . В последнем столбце таблицы приведены рассчитанные значения трансформированных химических потенциалов отдельных членов псевдоизомерной группы.

Как и следовало ожидать, величины трансформированных стандартных химических потенциалов трех псевдоизомерных форм равны и имеют среднее значение  $-2292,49$  кДж/моль.

Таблица 16.3

Значения вкладов в трансформированную функцию Гиббса для АТФ.

Трансформированные значения приведены для условий:

$T = 298,15 \text{ К}$ ,  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25 \text{ М}$

№	Формула	$p$	$q$	$\Delta_f G^{\circ} [1]$ ( $I = 0$ ), кДж/моль	$\Delta G_{\text{H}}$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{r}}$ , кДж/моль	$\Delta_f G^{\circ}$ , кДж/моль	$X$	$\mu^{\circ}$ , кДж/моль
1	$\text{АТФ}^{4-}$	12	4	-2768,1	479,48	-3,24	-2291,86	0,774	2292,49
2	$\text{НАТФ}^{3-}$	13	3	-2811,48	519,44	3,24	-2288,80	0,225	2292,50
3	$\text{H}_2\text{АТФ}^{2-}$	14	2	-2838,18	559,39	8,10	-2270,69	$1,514 \cdot 10^{-4}$	2292,49

### 16.3.5. $\text{CO}_2$ в водном растворе

Термодинамика растворения  $\text{CO}_2$  была рассмотрена ранее в главе 12. Этот случай аналогичен ситуации с АТФ, так как диоксид углерода в водном растворе существует в различных формах. Количественно  $\text{CO}_3^{2-}$  в области физиологических pH можно пренебречь.

Наиболее простое решение проблемы заключается в следующем. Будем считать, как это обычно предполагается, что равновесие системы, состоящей из газообразного диоксида углерода и его раствора в воде, описывается уравнениями, приведенными в таблице 12.1 и в [11, с. 395].

Используя данные таблицы 12.2, находим трансформированные значения частиц при  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25 \text{ М}$  (табл. 16.5). Из таблицы 16.5 видно, что различие в  $\Delta_f G_i^{\circ}$  составляет 5,4 кДж/моль. Следовательно,  $X(\text{HCO}_3^-) / X(\text{H}_2\text{CO}_3) = 8,83$ . Отсюда получаем мольные доли различных частиц на основе  $\text{CO}_2$ , приведенные в таблице 16.5.

Таблица 16.5

Значения вкладов в трансформированную функцию Гиббса для  $\text{CO}_2$ . Трансформированные значения даны для условий:  $T = 298,15 \text{ К}$ ,  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25 \text{ М}$

№	Формула	$p$	$q$	$\Delta_f G^{\circ} [1]$ ( $I = 0$ ) кДж/моль	$\Delta G_{\text{H}}$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{r}}$ , кДж/моль	$\Delta_f G^{\circ}$ , кДж/моль	$X$	$\mu^{\circ}$ , кДж/моль
1	$\text{H}_2\text{CO}_3$	2	0	-623,1	79,91	1,62	-541,57	0,1	-547,28
2	$\text{HCO}_3^-$	1	-1	-586,93	39,96	0	-546,97	0,9	-547,23

Заметим, что такие же значения для мольных долей можно было получить и в рамках обычного представления. Для этого рассматривают реакцию диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , в которой необходимо учесть влияние ионной силы, равной 0,25, и концентрацию протонов при  $\text{pH} = 7$ . В этом случае  $RT \ln \gamma = -0,810 \text{ кДж/моль}$ ,  $\ln \gamma = -0,326$  и  $\gamma = 0,72$ . В итоге находим через константу равновесия  $K_1$  для отношения  $X(\text{HCO}_3^-) / X(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,6 \cdot 10^{-7} / 10^{-7} / 0,72^2 = 8,84$ , т. е. то же самое зна-

чение, что и через трансформированное представление. Величина  $10^{-7}$  моль/л представляет собой концентрацию протонов при  $\text{pH} = 7$ .

Это позволяет рассчитать значение трансформированной функции Гиббса для всей группы молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

$$\Delta_f G'^{\circ}(\text{CO}_{2, \text{total}}) = \Delta_f G^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\Delta G_{\text{H}} + \Delta G_I) + RT \ln X(\text{H}_2\text{CO}_3) = (-623,1) + 79,91 + 1,62 - 5,71 = -547,28 \text{ кДж/моль.}$$

Индекс «total» говорит об учете всех частиц, находящихся в равновесии в водном растворе.

Расчет через данные  $\Delta_f G'^{\circ}$  для  $\text{HCO}_3^-$  дает практически такой же результат.

Второй подход заключается в рассмотрении совокупности всех четырех частиц,  $\text{CO}_{2, \text{aq}}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Он приводит к такому же количественному результату [1].

Отметим, что нужно отличать  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_{2, \text{total}}$ . При рассмотрении химического процесса без термодинамического анализа вполне допустимо использование символа  $\text{CO}_2$ , но при анализе трансформированных термодинамических параметров, таких как  $\Delta G'$ , необходимо рассматривать только  $\text{CO}_{2, \text{total}}$ . Если  $\text{CO}_{2, \text{total}}$  участвует в реакции как реагент, то в правой части химического уравнения должна появиться молекула воды, а если как продукт, то молекула воды должна находиться в левой части химического уравнения. Это связано с тем, например, что если в результате реакции появляется молекула диоксида углерода, то она связывается с молекулой воды, что приводит к появлению равновесных частиц  $\text{CO}_{2, \text{aq}}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### 16.3.6. Аммиак в водном растворе

Термодинамические параметры аммиака в газовой фазе приведены в таблице 16.6.

Таблица 16.6

Термодинамические параметры  $\text{NH}_3$  при 298 К в газовой фазе [6]

$\Delta_f H^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta_f G^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ Дж/(моль·К)
-45,9	-16,4	192,8

В воде молекулы аммиака вступают в равновесие:



Незаряженные молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водном растворе не существуют [12]. Поэтому ниже будут рассмотрены только молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ . Константа кислотной диссоциации молекулы  $\text{NH}_4^+$  равна  $5,5 \cdot 10^{-10}$  [13], что дает для константы  $K_h$  величину  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Повторяя аналогично  $\text{CO}_2$  расчет для аммиака, находим, что молярные доли различных форм при  $\text{pH} = 7$  и  $I = 0,25$  составляют:  $X(\text{NH}_3) = 2,87 \cdot 10^{-3}$  и  $X(\text{NH}_4^+) = 0,997$ .

Для раствора аммиака при стандартных условиях величина функции образования аммиака равна

$$\Delta_r G^\circ(\text{NH}_3, 298 \text{ K}, I = 0) = (-26,50) \text{ кДж/моль [14].}$$

Стандартное изменение функции Гиббса для образования  $\text{NH}_4^+$  составляет  $-79,52$  кДж/моль [13]. Трансформированные значения термодинамических параметров для аммиака приведены в таблице 16.7. Значения мольных долей несколько отличаются от приведенных выше, что связано, скорее всего, с точностью исходных данных. Однако это различие практически не сказывается на окончательных результатах по составу отдельных форм.

Таблица 16.7

Значения вкладов в трансформированную функцию Гиббса для аммиака.

Трансформированные значения даны для условий:

$$T = 298,15 \text{ K}, \text{pH} = 7 \text{ и } I = 0,25 \text{ M}$$

№	Формула	$p$	$q$	$\Delta_r G^\circ [I]$ ( $I = 0$ ) кДж/моль	$\Delta_r G_{\text{H}^+}$ кДж/моль	$\Delta_r G_{\text{r}}$ кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$X$	$\mu^\circ$ , кДж/моль
1	$\text{NH}_3$	3	0	-26,5	119,87	2,43	95,8	0,0051	83,11
2	$\text{NH}_4^+$	4	+1	-79,52	159,83	2,43	82,74	0,9949	82,72

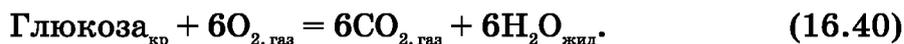
### 16.3.7. Вода

Для чистой воды в обычных термодинамических таблицах предполагают, что ее активность равна 1. Тогда, учитывая, что молекула воды имеет два атома водорода, для  $\Delta_r G^\circ$  воды получаем величину  $(-237,19) + 81,53 = -155,66$  кДж/моль.

В приложении 16-1 приведены значения  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  для ряда типичных в биохимии частиц; в приложении 16-2 приведены значения  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  для этих же и некоторых иных типичных реагентов.

## 16.4. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

В результате потребления пищи живые организмы получают энергию для процессов метаболизма, биохимического функционирования многих жизненно важных систем и для выполнения работы. Для простоты примем, что гетеротрофный организм потребляет в качестве пищи глюкозу ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), получая энергию за счет ее глубокого окисления до  $\text{CO}_2$ . Сначала рассмотрим термодинамику окисления глюкозы в общем случае. Начнем с окисления кристаллической глюкозы:



Термодинамические параметры кристаллической глюкозы, приведенные в [15], равны:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} = -1273,040 \pm 0,87 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} = -908,792 \pm 1,8 \text{ кДж/моль}.$$

Для остальных реагентов в реакции (16.40) термодинамические параметры приведены в приложении 16-1.

В результате расчета получаем значение стандартных изменений энтальпии и функции Гиббса в реакции (16.40):

$$\Delta_r H^{\circ} = -2803,00 \text{ кДж/моль}; \Delta_r G^{\circ} = -2881,60 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 16.8

Параметры процессов гликолиза [1]

№	Реакция	$\Delta_r G^{\circ}$ , кДж/моль	$K'$	$Q'$	$Q'/K'$
1	Глюкоза + АТФ = = глюкозо-6-фосфат + АДФ	-24,42	$1,9 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$
2	Глюкозо-6-фосфат = фруктозо-6-фосфат	+3,19	0,28	0,17	0,25
3	Фруктозо-6-фосфат + + АТФ = фруктозо-1,6-дифосфат + + АДФ	-23,25	$1,2 \cdot 10^4$	0,17	$1,4 \cdot 10^{-5}$
4	Фруктозо-1,6-дифосфат = = дигидрокси-ацетонфосфат + + глицеральдегид-3-фосфат	+23,03	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,9
5	Дигидроксиацетонфосфат = = глицеральдегид-3-фосфат	+7,66	0,046	0,14	3
6*)	Глицеральдегид-3-фосфат + Pi + + NAD-ox = 1,3-дифосфоглицерат + + NAD-red	+1,12	0,64	52,6	80
7	1,3-дифосфоглицерат + АДФ = = 3-фосфоглицерат + АТФ	-8,22	27,5	1600	60
8	3-фосфоглицерат = 2-фосфоглицерат	+5,94	0,09	0,25	2,8
9	2-фосфоглицерат = = фосфоенолпируват + H <sub>2</sub> O	-3,60	4,3	0,77	0,18
10	Фосфоенолпируват + АДФ = = пируват + АТФ	-28,85	$1,1 \cdot 10^5$	29,7	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Сум- ма S <sub>1</sub> **)	Глюкоза + 2Pi + 2АДФ + 2NAD-ox = = 2пируват + 2АТФ + 2NAD-red + + 2H <sub>2</sub> O	-81,01			

\* Для вычисления произведения реакции принято, что  $[NAD-ox] \approx [NAD-red]$ .

\*\* При суммировании учтено образование двух молекул глицеральдегид-3-фосфата. Поэтому реакции с номерами 6–10 взяты в удвоенном количестве.

Рассматривая окисление глюкозы в водном растворе при 398 К с использованием трансформированных значений, получаем довольно близкие величины изменения энтальпии и функции Гиббса:



$$\Delta_r H^{\circ} = -2819,84 \text{ кДж/моль}; \Delta_r G^{\circ} = -2954,29 \text{ кДж/моль}.$$

Рассмотрим превращения глюкозы в организме. Глюкоза в цитоплазме клетки подвергается процессу гликолиза, который состоит из 10 реакций, происходящих благодаря участию на каждой стадии соответствующих ферментов (табл. 16.8). В этой таблице приведена информация о химических реакциях в процессе гликолиза, величинах изменения в реакциях трансформированной функции Гиббса, величинах констант равновесия ( $K'$ ) и произведения реакции ( $Q'$ ). Для вычисления произведения реакций использовали данные по концентрациям биологических соединений в эритроцитах человека (табл. 16.9) [16, с. 43]. Из таблицы 16.9 видно, что наибольшее отклонения от равновесия демонстрируют реакции с номерами 1, 3 и 10. Это связано с тем, что в этих реакциях участвуют АТФ и АДФ, концентрации которых в клетках очень сильно отклоняются от равновесного содержания. Равновесие в реакции  $\text{АДФ} + \text{Рi} = \text{АТФ} + \text{H}_2\text{O}$  (здесь Рi — фосфат,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) сдвинуто вправо благодаря интенсивному синтезу АТФ в митохондриях.

Таблица 16.9

Концентрации биологических веществ в эритроцитах человека, участвующих в процессе гликолиза [16]

Вещество	Концентрация, $10^{-6}$ моль/л
Глюкоза	5000
Глюкозо-6-фосфат (Г-6-Ф)	83
Фруктозо-6-фосфат (Ф-6-Ф)	14
Фруктозо-1,6-дифосфат (ФДФ)	31
Дигидроксиацетонфосфат (ДАФ)	138
Глицеральдегид-3-фосфат (ГАФ)	19
1,3-бисфосфоглицерат	1
2,3-бисфосфоглицерат	4000
3-фосфоглицерат (3-ФГ)	118
2-фосфоглицерат (2-ФГ)	30
Фосфоенолпируват (ФЕП)	23
Пируват (Пир)	51
Лактат (Лак)	2900
АТФ	1850
АДФ	138
Фосфат (Рi)	1000

На рисунке 16.3 показано изменение функции Гиббса как на отдельных стадиях гликолиза, так и в виде суммы всех предыдущих стадий, включая и  $i$ -ю рассматриваемую. Видно, что несмотря на скачкообразное изменение функции Гиббса при переходе от одной стадии к другой и несмотря на появление положительных изменений  $\Delta G_i$ , суммарное значение функции Гиббса для всех предыдущих стадий остается отрицательным. Это означает, что процесс гликолиза не требует дополнительной энергии для проведения стадий с положительными значениями  $\Delta G_i$ .

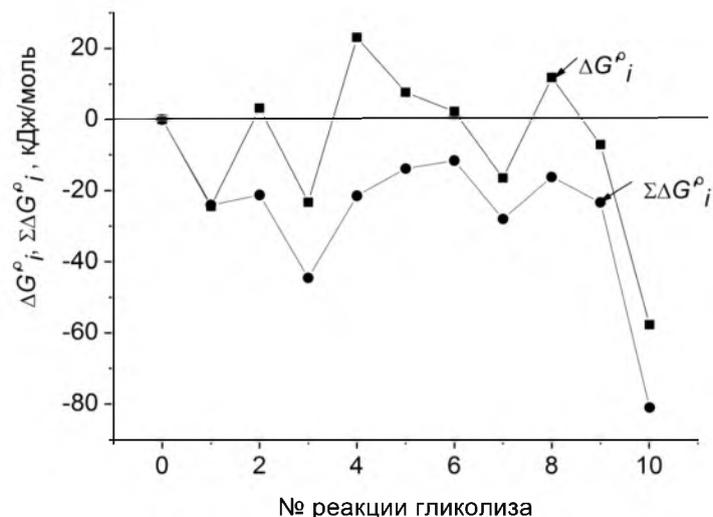


Рис. 16.3

Изменение функции Гиббса ( $\Delta G_i^\circ$ ) в процессе гликолиза. Величина  $\Delta G_i^\circ$  характеризует каждую  $i$ -ю реакцию (см. табл. 16.8). Величина  $\Sigma \Delta G_i^\circ$  представляет собой сумму  $\Delta G_i^\circ$  всех предыдущих реакций. Точка «0» на оси абсцисс соответствует введению глюкозы в систему

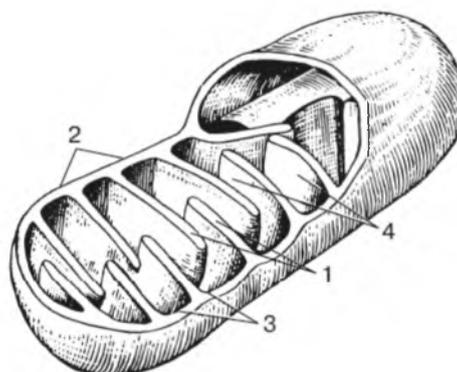


Рис. 16.4

Строение митохондрии:

1 — кристы; 2 — внешняя мембрана; 3 — внутренняя мембрана; 4 — матрикс.

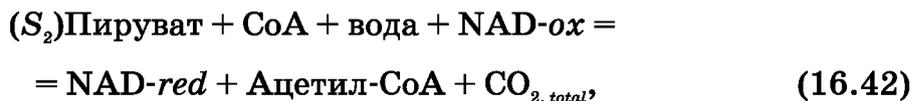
Отметим, что мы рассмотрели только один вариант гликолиза. Детальное рассмотрение возможных вариантов процесса гликолиза можно найти в [1–4, 17].

В результате гликолиза из одной молекулы глюкозы возникает две молекулы пирувата, две молекулы  $NAD_{red}$ , две молекулы АТФ.

Возникающий пируват далее поступает в матрикс митохондрий (рис. 16.4), которые играют исключительно важную роль в системе энергообеспечения организма. Длина митохондрий может достигать нескольких мкм, ширина — около 0,5 мкм. Митохондрии имеют две мембраны: наружную и внутреннюю. Внутренняя мембрана образует выпячивания, называемые кристами, что позволяет существенно увеличивать площадь

внутренней мембраны. Пространство, окруженное внутренней мембраной, называется матриксом.

В матриксе пируват вступает в реакцию с коэнзимом CoA:



$$\Delta_r G^{\circ} = -38,64 \text{ кДж/моль.}$$

Далее Ацетил-CoA поступает в цикл трикарбоновых кислот (табл. 16.10).

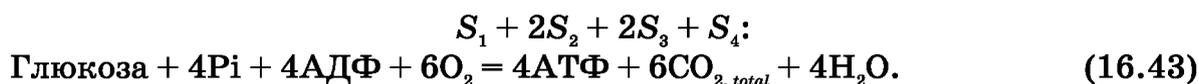
Таблица 16.10

## Цикл трикарбоновых кислот [1]

№	Реакция	$\Delta_r G^{\circ}$ , кДж/моль
1	Ацетил-CoA + оксалоацетат + вода = CoA + цитрат	-44,77
2	Цитрат = цис-аконитат + вода	+8,46
3	Цис-аконитат + вода = изо-цитрат	-1,81
4	Изо-цитрат + NAD-ox + вода = кетоглутарат + CO <sub>2, total</sub> + NAD-red	-4,46
5	Кетоглутарат + NAD-ox + CoA + вода = сукцинил-CoA + CO <sub>2, total</sub> + NAD-red	-37,08
6	Сукцинил-CoA + Pi + АДФ = сукцинат + АТФ + CoA	+1,26
7	Сукцинат + FADenz-ox = фумарат + FADenz-red	0,00
8	Фумарат + вода = L-малат	-3,61
9	L-малат + NAD-ox = оксалоацетат + NAD-red	+28,84
Сумма S <sub>3</sub>	Ацетил-CoA + 3NAD-ox + FADenz-ox + АДФ + Pi + 4H <sub>2</sub> O = = 2CO <sub>2, total</sub> + 3NAD-red + FADenz-red + АТФ + CoA	-53,17

В результате реакций двух молекул пирувата, возникающих в результате гликолиза, в цикле трикарбоновых кислот возникает 4 CO<sub>2</sub>, 2 АТФ и несколько восстановленных соединений: 6 NAD-red и 2 FADenz-red. Учитывая, что в реакции гликолиза возникает две молекулы NAD-red и что в реакции двух молекул пирувата с CoA возникает также две молекулы NAD-red, в итоге после завершения цикла трикарбоновых кислот возникает 10 молекул NAD-red и 2 — FADenz-red. Эти восстановленные соединения включаются в цепь окисления, которая осуществляется рядом ферментов, расположенных на внутренней мембране митохондрий (табл. 16.11). В таблице 16.11 указаны только суммарные процессы. Итогом в цепи электронного переноса является восстановление кислорода с образованием воды. Из таблицы 16.11 видно, что в ходе рассмотренного процесса окисления происходит значительное уменьшение значения функции Гиббса восстановленных соединений.

Сумма реакций S<sub>1</sub> + 2S<sub>2</sub> + 2S<sub>3</sub> + S<sub>4</sub> описывает брутто-реакцию:



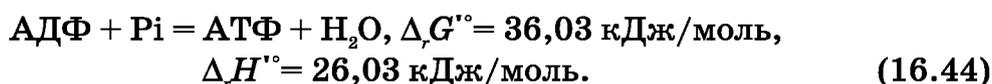
## Окисление в мембране митохондрий

№	Реакция	$\Delta_r G'^{\circ}$ , кДж/моль
1	$10\text{NAD-red} + 10\text{Cyt-c-ox} = 10\text{NAD-ox} + 10\text{Cyt-c-red}$	-814,4
2	$2\text{FADenz-red} + 2\text{Cyt-c-ox} = 2\text{FADenz-ox} + 2\text{Cyt-c-red}$	-26,78
3	$12\text{Cyt-c-red} + 6\text{O}_2 = 12\text{Cyt-c-ox} + 12\text{H}_2\text{O}$	-737,64
Сумма $S_4$	$10\text{NAD-red} + 2\text{FADenz-red} + 6\text{O}_2 = 10\text{NAD-ox} + 2\text{FADenz-ox} + 12\text{H}_2\text{O}$	-1578,82

Если из (16.43) убрать реакции образования четырех молекул АТФ, то получим уравнение (16.41). Следовательно, глюкоза в гетеротрофном организме способна окисляться практически полностью, т. к. окисление кристаллической глюкозы и окисление глюкозы в организме приводят к одинаковым продуктам с близким изменением термодинамических функций. Энергия, выделяемая при окислении, расходуется на поддержание температуры организма и на реализацию различных метаболических синтезов, а также может быть использована для выполнения работы. Некоторые проблемы, связанные с термодинамикой биохимических превращений, рассмотрены в части 3 этого учебника.

## 16.5. АТФ И ЕГО РОЛЬ В ОРГАНИЗМЕ

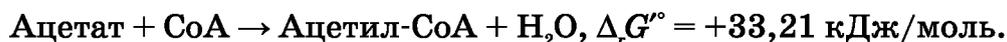
Синтез АТФ происходит в митохондриях на ферменте АТФ-синтазе по реакции:



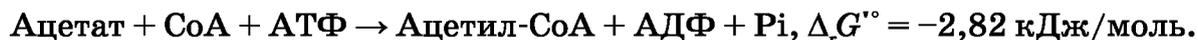
Видно, что синтез АТФ происходит в эндотермической и эндергонической реакции. Вообще говоря, это противоречит возможности самопроизвольного (спонтанного) протекания обсуждаемого процесса. Тем не менее, оказывается, в условиях отсутствия полного химического равновесия в системах, протекание сложных (составных) химических процессов с нарушением законов классической равновесной термодинамики все же возможно в ситуации, когда термодинамически «запрещенная» реакция оказывается сопряженной с термодинамически «разрешенной» «сопрягающей» реакцией за счет общего интермедиата. Подробнее см. часть 3 данного учебника.

Что касается термодинамически запрещенной реакции (16.44), то в настоящее время общепринята точка зрения, что в аэробных организмах эта реакция сопряжена с термодинамически разрешенными реакциями дыхательного метаболизма, в частности, за счет окисления «пищи», например глюкозы [2–4, 17].

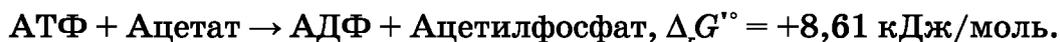
Термодинамическое сопряжение характерно для многих сложных биохимических систем. Например, реакция образования Ацетил-СоА из ацетата и СоА термодинамически невыгодна:



Однако сопряжение этой реакции с реакцией гидролиза АТФ позволяет обеспечить протекание реакции:



Это сопряжение происходит благодаря образованию ацетилфосфата в качестве промежуточного продукта в реакции:



Далее ацетилфосфат реагирует с СоА с образованием ацетил-СоА:



Кинетическое исследование этой системы [18] на малых временах действительно продемонстрировало ожидаемое образование ацетил-СоА в достаточно больших концентрациях. Однако кинетический анализ на более длинных временах показал [19], что по мере расходования исходных реагентов и приближения системы к равновесию количество ацетил-СоА со временем уменьшается и достигает термодинамически равновесного значения.

Таким образом, условие  $\Delta_r G'^{\circ} < 0$  для суммарного процесса с участием реакции гидролиза АТФ является необходимым для получения термодинамически невыгодного продукта, но это сопряжение обеспечивается кинетическими процессами только в условиях общей термодинамической неравновесности системы, что является обязательным атрибутом любого живого организма.

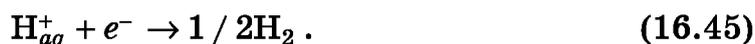
## 16.6. АКТИВНЫЕ ФОРМЫ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В ряде биохимических реакций важную роль играют активные формы кислорода (АФК). К активным формам кислорода в водных растворах относят: супероксидный радикал  $\text{O}_2^-$ , синглетный кислород  $^1\text{O}_2$ , гидроксильный ОН и пероксидный  $\text{HO}_2$  радикалы, пероксидный ион  $\text{HO}_2^-$  и перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Найдем равновесные электродные потенциалы этих частиц при 298,15 К [22–24]. Равновесные потенциалы отсчитываются от потенциала водородного электрода. Поэтому мы начнем рассмотрение электродных потенциалов со стандартной реакции с участием водорода.

### 16.6.1. Молекула водорода

В химии принято, что электродный потенциал стандартного водородного электрода в точности равен нулю. Под стандартным электродом понимается электрод, в котором давление водорода равно 1 бар, а активность гидратированных ионов водорода  $\text{H}_{aq}^+$  равна 1 моль/л:



В то же время в биохимических исследованиях в качестве стандарта для водных растворов используют растворы с  $pH = 7$ , в которых активность ионов водорода равна  $10^{-7}$  моль/л. Это приводит к сдвигу электродного потенциала водорода относительно стандартного значения. Величину этого сдвига можно найти из рассмотрения констант равновесия. В случае стандарта, принятого в химии, константа равновесия  $K_{\text{хим}}$  равна:

$$K_{\text{хим}} = \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)}}{a(\text{H}^+) \cdot a(e^-)}. \quad (16.46)$$

В случае стандарта, принятого в биохимии, константа  $K_{\text{био}}$  равновесия электродной реакции имеет вид:

$$K_{\text{био}} = \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)}}{[a(\text{H}^+) / 10^{-7}] \cdot a(e^-)} = K_{\text{хим}} \cdot 10^{-7}. \quad (16.47)$$

Учитывая, что

$$K_{\text{био}} = \exp(-\Delta_r G_{\text{био}}^{\circ} / RT) \text{ и } K_{\text{хим}} = \exp(-\Delta_r G_{\text{хим}}^{\circ} / RT),$$

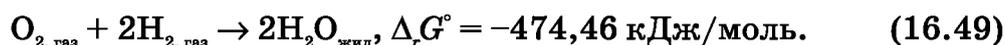
из (16.47) получаем для реакции (16.45):

$$E_{\text{био}}^{\circ} = E_{\text{хим}}^{\circ} - 0,414 \text{ В} = 0 - 0,414 \text{ В} = -0,414 \text{ В}. \quad (16.48)$$

В случае присутствия протона в левой (правой) части уравнения электродной реакции потенциалы в биохимической шкале изменяются на величину  $-0,414 \text{ В}$  ( $+0,414 \text{ В}$ ) относительно электродных потенциалов в химической шкале.

### 16.6.2. Молекула дикислорода

Стандартное изменение функции Гиббса при реакции дикислорода с водородом в газовой фазе составляет в нормальных условиях, т. е. при парциальном давлении каждого из газов 1 бар,



Это же уравнение, используя выражение (15.53), в форме электродной реакции запишем в виде:



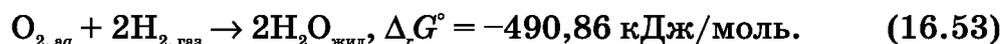
Найденный электродный потенциал рассчитан в химической шкале, для которой стандартная активность протонов  $a(\text{H}^+) = 1$  моль/л. Для биохимической шкалы находим:

$$E_{\text{био}}^{\circ} = E_{\text{хим}}^{\circ} - 0,414 \text{ В} = 0,815 \text{ В}. \quad (16.51)$$

Часто рассматривают дикислород, растворенный в воде. Изменение функции Гиббса при растворении дикислорода в воде таково (приложение 16-1):



Вычитая из (16.49) уравнение (16.52), получаем:



Записав последнее уравнение в форме электродной реакции, находим:



В биохимической шкале  $E_{\text{био}}^\circ = 0,856 \text{ В}$ .

### 16.6.3. Радикал $\text{HO}_2$

Для расчета электродного потенциала широко обсуждаемого в биохимии радикала  $\text{HO}_2$  в водных растворах воспользуемся следующими реакциями:



Отсюда находим величину стандартного электродного потенциала радикала  $\text{HO}_2$ , равную  $E_{\text{ХИМ}}^\circ = 0,81 \text{ В}$  (табл. 16.11).

### 16.6.4. Радикал $\text{OH}$

Для расчета стандартного электродного потенциала радикала  $\text{OH}$  воспользуемся следующими реакциями:

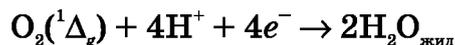
№	Реакция	$\Delta_r G^\circ(T^\circ)$ , кДж/моль	Ссылка
1	$\text{OH}_{\text{aq}} \rightarrow \text{OH}_{\text{газ}}$	8,37	[23]
2	$\text{OH}_{\text{газ}} + 1/2\text{H}_{2, \text{газ}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	-262,8	Расчет с использованием данных [6]
3	$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{жид}}$	-8,62	[6, 13]
4	$\text{H}_2\text{O}_{\text{жид}} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	79,88	[6, 13]
Сумма	$\text{OH}_{\text{aq}} + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	-183,17	

Отсюда находим, что величина стандартного электродного потенциала  $E_{\text{ХИМ}}^\circ$  радикала  $\text{OH}$  равна 1,9 В [24] (табл. 16.11). В [6] приводится близкое значение 2,02 В.

### 16.6.5. Синглетный кислород

Молекула дикислорода в основном состоянии парамагнитна и находится в триплетном состоянии, которое описывается электронным термом  $^3\Sigma_g^-$ . Ближайшие возбужденные состояния синглетны:  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  с энергией возбуждения 0,977 эВ, что эквивалентно 94,27 кДж/моль, и  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  с энергией возбуждения 1,626 эВ, что эквивалентно 156,83 кДж/моль [25, с. 218–219]. Дикислород в состоянии  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  живет очень мало, и поэтому под синглетным кислородом обычно понимают

дикислород в первом электронно-возбужденном состоянии  $O_2(^1\Delta_g)$ , время жизни которого в водных растворах меняется, по данным разных авторов, в интервале 2–7 мкс [26, с. 185]. Используя данные по возбуждению дикислорода в состояние  $^1\Delta_g$ , для изменения функции Гиббса в реакции



получаем величину, равную  $-584,44$  кДж/моль, что эквивалентно величине электродного потенциала  $E_{\text{ХИМ}}^{\circ} = 1,51$  В.

Данные по значениям стандартных электродных потенциалов для ряда электродных полуреакций с участием простых кислородосодержащих соединений приведены в таблице 16.11 [6, 20].

Таблица 16.11

**Стандартные электродные потенциалы  
для некоторых активных форм кислорода**

Реакция	$E_{\text{ХИМ}}^{\circ}$ , В	$E_{\text{БИО}}^{\circ}$ , В
$H_{\text{ақ}}^+ + e^- \rightarrow 1 / 2H_2$	0,00	-0,414
$O_{2,\text{газ}} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{\text{жид}}$	1,229	0,815
$O_{2,\text{ақ}} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{\text{жид}}$	1,27	0,856
$O_{2,\text{газ}} + e^- \rightarrow O_{2,\text{ақ}}^-$	-0,33	0,084
$O_{2,\text{ақ}} + e^- \rightarrow O_{2,\text{ақ}}^-$	-0,16	0,264
$O_{2,\text{газ}} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{2,\text{ақ}}$	0,695	0,281
$O_{2,\text{газ}} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,401	0,815
$O_{2,\text{газ}} + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,076	0,338
$O_{2,\text{газ}} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_{2,\text{ақ}} + 2OH^-$	-0,146	0,268
$H_2O_{2,\text{ақ}} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_{\text{жид}}$	1,776	1,362
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,878	1,292
$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_{2,\text{ақ}}$	1,495	1,081
$HO_2 + e^- \rightarrow HO_2^-$	0,81	1,224
$OH + e^- \rightarrow OH^-$	1,9 [24] $\Leftrightarrow$ 2,02 [6]	2,314 $\Leftrightarrow$ 2,434
$O_2(^1\Delta_g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{\text{жид}}$	1,51	1,096

АФК играют важную роль в процессах окисления биологических молекул [27] и в процессах апоптоза (клеточной гибели) [17, 28].

Таблица значений  $\Delta_r G^\circ$  и  $\Delta_r H^\circ$  для частиц в разбавленных растворах при  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $I = 0$

Частица	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_r(i)$	Ссылка
аденин	310,67		0	5	
	286,70		1	6	
аденозин	-194,50	-621,30	0	13	
	-214,28	-637,70	1	14	
аденозинтрифосфат (АТФ)	-2768,10	-3619,21	-4	12	
	-2811,48	-3612,91	-3	13	
	-2838,18	-3627,91	-2	14	
аденозиндифосфат (АДФ)	-1906,13	-2626,54	-3	12	
	-1947,10	-2620,94	-2	13	
	-1971,98	-2638,54	-1	14	
аденозинмонофосфат (АМФ)	-1040,45	-1635,37	-2	12	
	-1078,86	-1629,97	-1	13	
	-1101,63	-1648,07	0	14	
аденозин 5'-фосфосульфат	-1541,98		-1	12	<i>a</i>
азот-газ	0	0	0	0	
азот- <i>aq</i>	18,7	-10,54	0	0	
аконитат-цис	-917,13		-3	3	
аланин	-371,00	-554,80	0	7	
аммиак	-26,50	-80,29	0	3	
	-79,31	-132,51	1	4	
D-арабиноза	-742,23	-1043,79	0	10	
D-арабиноза-5-фосфат	-1598,34		-2	9	<i>a</i>
	-1636,53		-1	10	
L-аспаргин	-525,93	-766,09	0	8	
L-аспартат	-695,88	-943,41	-1	6	
ацетальдегид	-139,00	-212,23	0	4	
ацетат	-369,31	-486,01	-1	3	
	-396,45	-485,76	0	4	
ацетил-СоА	-188,52		0	3	
ацетилфосфат	-1219,39		-2	3	
	-1268,08		-1	4	
	-1298,26		0	5	
ацетоацетат	-482,49		0	5	<i>a</i>
ацетоацетил-СоА	-285,32		0	5	<i>a</i>
ацетон	-159,70	-221,71	0	6	
бутанал	-129,87		0	8	<i>b</i>
бутанол- <i>n</i>	-171,84		0	10	
бутират	-352,63		-1	7	
L-валин	-358,65	-611,99	0	11	
вода	-237,19	-285,83	0	2	
водород-газ	0	0	0	2	
водород- <i>aq</i>	17,6	-4,20	0	2	
D-галактоза	-908,93	-1255,20	0	12	

## Продолжение прил. 16-1

Частица	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_p(i)$	Ссылка
D-галактозо-1-фосфат	-1756,69		-2	11	
	-1793,57		-1	12	
D-галактозо-6-фосфат	-1756,81		-2	11	<i>a</i>
	-1793,57		-1	12	
D-галактоно-1,4-лактон	-905,34		0	10	<i>a</i>
(S)-гидроксиглутарат	-840,18		-2	6	<i>a</i>
4-гидрокси-2-оксиглутарат	-951,78		-2	4	<i>a</i>
3-гидроксипируват	-608,55		-1	3	<i>a</i>
гидроксипропионат	-518,40		-1	5	
гипоксантин	89,50		0	4	
гликолат	-530,95		-1	3	
глиоксалат	-468,60		-1	1	
D-глицеральдегид	-440,02		0	6	<i>a</i>
глицеральдегид-3-фосфат	-1288,60		-2	5	
	-1321,14		-1	6	
(R)-глицерат	-661,01		-1	5	<i>a</i>
глицерин	-497,48	-676,55	0	8	
глицерин-3-фосфат	-1358,96	-1724,59	-2	7	
	-1397,04	-1722,79	-1	8	
глицилглицин	-520,20	-734,25	0	8	
глицин	-379,91	-523,00	0	5	
L-глутамат	-697,47	-979,89	-1	8	
L-глутамин	-528,02	-805,00	0	10	
глутатион-CoA	-50,41		0	16	
глутатион- <i>red</i>	34,17		-2	15	
	-13,44		-1	16	
глутатион-ox (димер)	0		-2	30	
D-глюкоза	-915,90	-1262,19	0	12	
D-глюкоза-1-фосфат	-1756,87		-2	11	
	-1793,98		-1	12	
D-глюконо-1,5-лактоне	-903,50		0	10	<i>б</i>
D-глюконо-1,5-лактоне 6-фосфат <sup>2-</sup>	-1746,08		-2	9	<i>б</i>
D-глюконо-1,5-лактоне 6-фосфат-	-1782,73		-1	10	<i>б</i>
D-глюкозо-6-фосфат	-1763,94	-2276,44	-2	11	
	-1800,59	-2274,64	-1	12	
дигидроксиацетон	-451,00		0	6	<i>б</i>
дигидроксиацетонфосфат	-1296,26		-2	5	
	-1328,80		-1	6	
диоксид углерода, газ	-394,36	-393,50	0	0	
диоксид углерода, <i>total</i>	-527,81	-677,14	-2	0	
	-586,77	-691,99	-1	1	
	-623,11	-699,63	0	2	
L-идитол	-944,73		0	14	<i>б</i>
индол	223,80	97,50	0	7	
карбамат	-377,65		-1	2	

## Продолжение прил. 16-1

Частица	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_p(i)$	Ссылка
карбамоилфосфат	-1231,95		-2	2	
	-1281,50		-1	3	
	-1310,73		0	4	
кетоглутарамат	-595,88		-1	5	<i>a</i>
кетоглутарат	-793,41	-1044,06	-2	4	
кислород-газ	0	0	0	0	
кислород- <i>aq</i>	16,40	-11,70	0	0	
коэнзимА (CoA)	0		-1	0	
	-47,83		0	1	
креатин	-259,20		0	9	
креатинин	-23,14		0	7	
ксилитол	-784,09		0	12	<i>б</i>
<i>D</i> -ксилоза	-750,49	-1045,94	0	10	
<i>D</i> -ксилулоза	-746,15	-1029,65	0	10	
лактат	-516,72	-686,64	-1	5	
лактоза	-1567,33	-2233,08	0	22	
лактоулоза	-1575,22		0	22	<i>a</i>
<i>L</i> -лейцин	-352,25	-643,37	0	13	
<i>L</i> -лейцин-изо	-343,90		0	13	
<i>D</i> -ликсоза	-749,14		0	10	
<i>L</i> -малат	-842,66		-2	4	
	-872,68		-1	5	
малеат	-592,09		-2	2	
малил-CoA	-705,03		0	5	
мальтоза	-1574,69	-2238,06	0	22	
мальтоза-изо	-1587,71	-2244,48	0	22	<i>a</i>
<i>D</i> -маннитол	-942,61		0	14	
<i>D</i> -маннитол 1-фосфат <sup>2</sup> -	-1793,58		-2	13	<i>б</i>
<i>D</i> -маннитол 1-фосфат-	-1830,68		-1	14	<i>б</i>
<i>D</i> -манноза	-910,81	-1258,66	0	12	
<i>D</i> -манноза-1-фосфат	-1754,56		-2	11	<i>a</i>
	-1791,32		-1	12	
<i>D</i> -манноза-6-фосфат	-1759,87		-2	11	<i>a</i>
	-1796,63		-1	12	
метан-газ	-50,72	-74,81	0	4	
метан- <i>aq</i>	-34,33	-89,04	0	4	
метанол	-175,31	-245,93	0	4	
метиламин ион	-39,86	-124,93	1	6	
( <i>R</i> )-2-метилмалат	-843,90		-2	6	<i>a</i>
метилмалеат	-600,7		-2	4	<i>a</i>
	-636,49		-1	5	
метилмалонил-CoA	-544,03		0	5	
4-метил-2-оксопентаноат	-445,14		-1	9	<i>a</i>
метионин- <i>L</i>	-502,92		0	11	
мочевая кислота	-356,90		0	4	

## Продолжение прил. 16-1

Частица	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_p(i)$	Ссылка
мочевина	-202,80	-317,65	0	4	
никотинамидадениндинуклеотид- <i>ox</i> (NAD- <i>ox</i> )	0	0	-1	26	
никотинамидадениндинуклеотид- <i>red</i> (NAD- <i>red</i> )	22,65	-31,94	-2	27	
никотинамидадениндинуклеотидфосфат- <i>ox</i> (NADP- <i>ox</i> )	-835,18	0	-3	25	
никотинамидадениндинуклеотидфосфат- <i>red</i> (NADP- <i>red</i> )	-809,19	-29,18	-4	26	
никотинамид рибонуклеотид	840,08 803,32		-2 -1	14 15	<i>a</i>
оксалат	-673,90	-825,10	-2	0	
оксалоацетат	-793,29 -698,33	-959,90	-2 -1	2 3	
оксалил-СоА	-510,77		0	0	
оксалосукцинат	-1138,88		-2	4	
оксид углерода, газ	-137,17	-110,53	0	0	
оксид углерода, <i>aq</i>	-119,90	-120,96	0	0	
5-окси-D-пролин	-469,15		-1	6	<i>a</i>
оксоглутарат	-878,20		0	6	
палмитат	-259,40		-1	31	
перекись водорода- <i>aq</i>	-134,03	-191,17	0	2	
пирофосфат ( <i>ppi</i> )	-1919,86 -1973,86 -2012,21 -2025,11 -2029,85	-2293,47 -2294,87 -2295,37 -2290,37 -2281,17	-4 -3 -2 -1 0	0 1 2 3 4	
пируват	-472,27	-596,22	-1	3	
пропаноил-СоА	-179,14		0	5	<i>a</i>
пропанол-2	-185,23	-330,83	0	8	
пропанол-п	-175,81		0	8	
ретиналь	0		0	28	
ретинол	-27,91		0	30	
рибитол	774,80		0	12	<i>b</i>
D-рибоза	-738,79	-1034,00	0	10	
D-рибоза-1-фосфат	-1574,49 -1612,67		-2 -1	9 10	
D-рибоза-5-фосфат	-1582,57 -1620,75	-2042,43 -2030,18	-2 -1	9 10	
D-рибулоза	-735,94	-1023,02	0	10	
D-рибулоза-5-фосфат	-1595,32 -1633,50		-2 -1	9 10	<i>a</i>
сахароза	-1564,70	-2199,87	0	22	
L-серин	-510,87		0	7	
D-сорбитол	-946,36		0	14	<i>b</i>

## Продолжение прил. 16-1

Частица	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_p(i)$	Ссылка
<i>L</i> -сорбитол 6-фосфат <sup>2</sup> -	-1793,10		-2	13	<i>б</i>
<i>L</i> -сорбитол 6-фосфат-	-1829,10		-1	14	<i>б</i>
<i>L</i> -сорбоза	-911,95	-1263,30	0	12	
сукцинат	-690,44	-908,68	-2	4	
	-722,62	-908,84	-1	5	
	-746,64	-912,20	0	6	
сукцинил-СоА	-509,59		-1	4	
	-533,76		0	5	
тимин	349,99		-1	5	<i>в</i>
	293,25		0	6	
тимидин	-157,59		-1	13	<i>в</i>
	-214,65		0	14	
тимидин трифосфат (ТТР)	-2724,87		-5	12	<i>в</i>
	-2788,25		-4	13	
	-2831,63		-3	14	
тимидин дифосфат (ТДР)	-1865,77		-4	12	<i>в</i>
	-1926,28		-3	13	
	-1967,25		-2	14	
тимидин монофосфат (ТМР)	-999,67		-3	12	<i>в</i>
	-1060,60		-2	13	
	-1099,01		-1	14	
тиоредоксин- <i>red</i>	69,88		-2	0	
	20,56		-1	1	
	-25,37		0	2	
тиоредоксин- <i>ox</i>	0		0	0	
<i>L</i> -тирозин	-370,70		0	11	
$\alpha$ , $\alpha$ -трегалоза	-1582,76		0	22	<i>а</i>
<i>L</i> -треонин	-528,89		0	9	<i>а</i>
<i>L</i> -триптофан	-114,70	-405,20	0	12	
убихинон- <i>red</i>	-89,92		0	92	
убихинон- <i>ox</i>	0		0	90	
урат	-325,90		-1	3	
<i>L</i> -фенилаланин	-207,10		-	11	
урацил	347,48		-1	3	<i>в</i>
	293,25		0	4	
уридин	-160,08		-1	11	<i>в</i>
	-214,6		0	12	
уридин трифосфат (УТР)	-2727,23		-5	10	<i>в</i>
	-2788,25		-4	11	
	-2831,63		-3	12	
уридин дифосфат (УДР)	-1868,29		-4	10	<i>в</i>
	-1926,28		-3	11	
	-1967,25		-2	12	

## Продолжение прил. 16-1

Частица	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_p(i)$	Ссылка
уридин монофосфат (UMP)	-1002,21 -1060,60 -1099,01		-1	10 11 12	<i>в</i>
ферредоксин- <i>red</i>	38,07		0	0	
ферредоксин- <i>ox</i>	0		1	0	
флавинадениндинуклеотид- <i>enz-ox</i> (FADenz-ox)	0		-2	31	
флавинадениндинуклеотид- <i>enz-red</i> (FADenz-red)	-88,60		-2	33	
флавинадениндинуклеотид- <i>ox</i> (FAD-ox)	0		-2	31	
флавинадениндинуклеотид- <i>red</i> (FAD-red)	-38,88		-2	33	
флавинмононуклеотид- <i>ox</i> (FMN-ox)	0		-2	19	
флавинмононуклеотид- <i>red</i> (FMN-red)	-38,88		-2	21	
формиат	-351,0	-425,55	-1	1	
фосфат ( <i>pi</i> )	-1096,10 -1137,30	-1299,00 -1302,6	-2 -1	1 2	
<i>D</i> -фосфо-глицерат-2 ( <i>pg2</i> )	-1496,38 -1539,99		-3 -2	4 5	
<i>D</i> -фосфо-глицерат-3 ( <i>pg3</i> )	-1502,54 -1545,52		-3 -2	4 5	
фосфоглицерат-бис-1,3 ( <i>bpg</i> )	-2357,42		-4	4	
3-фосфогидроксипируват	-1448,67		-3	2	<i>а</i>
фосфоенолпируват ( <i>per</i> )	-1263,65 -1303,61	-1621,38 -1619,58	-3 -2	2 3	
5-фосфо- <i>D</i> -рибозо 1-дифосфат	-3284,25 -3325,23 -3363,42		-5 -4 -3	8 9 10	<i>а</i>
<i>L</i> -О-фосфосерин	-1360,75 -1397,51		-2 -1	6 7	<i>а</i>
<i>D</i> -фруктоза	-915,51	-1259,38	0	12	
<i>D</i> -фруктоза-1-6-дифосфат	-2601,40 -2639,36 -2673,89	-3343,25 -3341,45 -3339,65	-4 -3 -2	10 11 12	
<i>D</i> -фруктоза-6-фосфат	-1760,80 -1796,60	-2265,17 -2263,37	-2 -1	11 12	
фумарат	-601,87 -628,14 -645,80	-777,39 -774,46 -774,88	-2 -1 0	2 3 4	
целлобиоза	-1585,94		0	22	<i>а</i>
3', 5'-цикл АМР	-629,68		-1	7	<i>а</i>
цианат	-97,40		-1	0	
циннамат-транс	-128,75		-1	7	<i>а</i>
цистеин- <i>L</i>	-291,00 -338,82		-1 0	6 7	
<i>L</i> -цистин	-666,51		0	12	

## Окончание прил. 16-1

Частица	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$q_i$	$N_p(i)$	Ссылка
цитидин	0		0	13	
	-22,09		1	14	
цитидин трифосфат (СТР)	-2573,60		-4	12	
	-2616,98		-3	13	
	-2645,98		-2	14	
цитидин дифосфат (CDP)	-1711,63		-3	12	
	-1752,60		-2	13	
	-1779,77		-1	14	
цитидин монофосфат (CMP)	-845,95		-2	12	
	-884,36		-1	13	
	-909,45		0	14	
цитозин	507,90		0	5	
	481,64		1	6	
цитохром- <i>c-ox</i> ( <i>Cytc-ox</i> )	0		3	0	
цитохром- <i>c-red</i> ( <i>Cytc-red</i> )	-24,51		2	0	
цитрат	-1162,69	-1515,11	-3	5	
	-1199,18	-1518,46	-2	6	
	-1226,33	-1520,88	-1	7	
цитрат-изо	-1156,04		-3	5	
	-1192,57		-2	6	
	-1219,47		-1	7	
этанол	-181,64	-288,30	0	6	

Величины  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  для частиц без указания ссылки взяты из таблицы 3.2 в [1]; остальные величины взяты из статей *R. A. Alberty: a — J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 9132–9139; б — Biophysical Chemistry, 2004, 111, 115–122; в — Biophysical Chemistry, 2007, 127, 91–96.*

## Приложение 16-2

Таблица значений  $\Delta_r G^\circ$  и  $\Delta_r H^\circ$  для реактантов  
при  $T = 298,15$  К,  $pH = 7$ ,  $I = 0,25$  М

№	Вещество	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	Ссылка
1	аденин	514,50		
2	аденозин	335,46	-626,27	
3	аденозинтрифосфат (АТФ)	-2292,5	-3616,92	
4	аденозиндифосфат (АДФ)	-1424,70	-2627,24	
5	аденозинмонофосфат (АМФ)	-554,83	-1638,19	
6	азот-газ	0	0	
7	азот- <i>aq</i>	18,7	-10,54	
8	аконитат-дис	-802,12		
9	аланин	-85,64	-557,67	
10	аммиак	82,93	-133,45	
11	<i>D</i> -арабиноза	-334,57	-1047,89	
12	аспаргин- <i>L</i>	-199,80	-769,37	

## Продолжение прил. 16-2

№	Вещество	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	Ссылка
13	аспаратат- <i>L</i>	-452,09	-945,46	
14	ацетальдегид	24,06	-213,87	
15	ацетат	-247,83	-486,83	
16	ацетил-СоА	-58,06		
17	ацетилфосфат	-1107,02		
18	ацетон	84,90	-224,17	
19	бутанол- <i>n</i>	235,82		
20	бутират	-68,08		
21	валин- <i>L</i>	89,78	-616,50	
22	вода	-155,66	-286,65	
23	водород-газ	81,53	-0,82	
24	водород- <i>aq</i>	99,13	-5,02	
25	галактоза	-419,74	-1260,13	
26	галактозофосфат	-1311,60		
27	гидроксипропионат	-315,38		
28	гипоксантин	252,56		
29	гликолат	-409,46		
30	глиоксалат	-428,64		
31	глицеральдегидфосфат	-1088,04		
32	глицерин	-171,35	-679,83	
33	глицерин-3-фосфат	-1077,13		
34	глицилглицин	-194,07	-737,53	
35	глицин	-176,08	-525,05	
36	глутамат	-372,15	-982,76	
37	глутамин	-120,36	-809,10	
38	глутатион-СоА	574,84		<i>z</i>
39	глутатион- <i>red</i>	637,62		
40	глутатион- <i>ox</i>	1219,74		
41	глюкоза	-426,71	-1267,12	
42	глюкоза-1-фосфат	-1311,89		
43	глюкоза-6-фосфат	-1318,92	-2279,30	
44	дигидроксиацетонфосфат	-1095,70		
45	диоксид углерода, газ	-394,36	-393,50	
46	диоксид углерода, <i>total</i>	-547,10	-692,86	
47	индол	509,16	94,63	
48	карбамат	-296,93		<i>o</i>
49	карбамоилфосфат	-1160,29		<i>o</i>
50	кетоглутарат	-633,59		
51	кислород-газ	0	0	
52	кислород- <i>aq</i>	16,40	-11,70	
53	коэнзим А (СоА)	-7,26		
54	креатин	107,69		
55	креатинфосфат	-43,0		[17]
56	креатинин	262,22		
57	ксилоза	-342,83	-1050,04	

## Продолжение прил. 16-2

№	Вещество	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	Ссылка
58	ксилозула	-338,49	-1033,75	
59	лактат	-313,70	-688,28	
60	лактоза	-670,48	-2242,11	
61	L-лейцин	177,71	-648,71	
62	L-лейцин-изо	186,06		
63	ликсоза	-341,48		
64	малат	-682,85		
65	малил-СоА	-501,19		e
66	мальтоза	-677,84	-2247,09	
67	D-маннитол	-371,89		
68	манноза	-420,81	-1263,59	
69	метан-газ	112,34	-76,45	
70	метан-aq	128,73	-90,68	
71	метанол	-12,25	-247,57	
72	метиламин ион	203,93	-126,98	
73	метилмалонил-СоА	-340,23		e
74	L-метионин	-54,49		
75	мочевая кислота	-193,84		
76	мочевина	-39,74	-319,29	
77	никотинамидадениндинуклеотид-ox (NAD-ox)	1059,11	-10,26	
78	никотинамидадениндинуклеотид-red (NAD-red)	1120,09		
79	никотинамидадениндинуклеотидфосфат-ox (NADP-ox)	176,68	-6,57	
80	никотинамидадениндинуклеотидфосфат-red (NADP-red)	237,77	-33,28	
81	оксалат	-677,14		
82	оксалоацетат	-715,00		
83	оксалил-СоА	-510,77		e
84	оксалосукцинат	-979,06		
85	оксид углерода, газ	-137,17	-110,53	
86	оксид углерода, aq	-119,90	-120,96	
87	оксоглутарат	-633,59		ж
88	палмитат	1003,54		
89	перекись водорода-aq	-52,50	-191,99	
90	пирофосфат (ppi)	-1940,66	-2291,57	
91	пируват	-350,78	-597,04	
92	пропанол-2	140,90	-334,11	
93	попанол-n	150,32		
96	ретиаль	1141,45		
97	ретинол	1195,07		
98	рибоза	-331,13	-1038,10	
99	рибоза-1-фосфат	-1211,14		
100	рибоза-5-фосфат	-1219,22	-2042,43	
101	рибулоза	-328,28	-1027,12	

## Продолжение прил. 16-2

№	Вещество	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	Ссылка
102	сахароза	-667,85	-2208,90	
103	L-серин	-225,51		
104	сорбоза	-422,76	-1268,23	
105	сукцинат	-530,64	-908,70	
106	сукцинил-CoA	-347,47		
106	тимин	537,84		з
107	тимидин	356,07		з
108	тимидин трифосфат (TTP)	-2271,89		з
109	тимидин дифосфат (TDP)	-1404,09		з
110	тимидин монофосфат (TMP)	-534,22		з
111	тиоредоксин- <i>red</i>	55,74		
112	тиоредоксин- <i>ox</i>	0		
113	L-тирозин	77,73		
114	L-триптофан	374,49	-410,13	
115	убихинон- <i>red</i>	3660,55		
116	убихинон- <i>ox</i>	3668,94		
117	урат	-204,41		
118	L-фенилаланин	241,33		
119	урацил	456,30		з
120	уридин	274,53		з
121	уридин трифосфат (UTP)	-2353,42		з
122	уридин дифосфат (UDP)	-1485,64		з
123	уридин монофосфат (UMP)	-615,76		з
124	ферредоксин- <i>red</i>	38,07		
125	ферредоксин- <i>ox</i>	-0,81		
126	флавинадениндинуклеотид- <i>enz-ox</i> (FADenz- <i>ox</i> )	1260,51		
127	флавинадениндинуклеотид- <i>enz-red</i> (FADenz- <i>red</i> )	1253,44		
128	флавинадениндинуклеотид- <i>ox</i> (FAD- <i>ox</i> )	1260,51		
129	флавинадениндинуклеотид- <i>red</i> (FAD- <i>red</i> )	1303,16		
130	флавинмоноклеотид- <i>ox</i> (FMN- <i>ox</i> )	771,32		
131	флавинмоноклеотид- <i>red</i> (FMN- <i>red</i> )	813,97		
132	формиат	-311,04	-425,55	
133	фосфат ( <i>pi</i> )	-1059,49	-1299,36	
134	D-фосфо-глицерат-2 ( <i>pg2</i> )	-1341,79		и
135	D-фосфо-глицерат-3 ( <i>pg3</i> )	-1347,73		и
136	фосфоглицерат-бис-1,3 ( <i>bpg</i> )	-2207,31		и
137	фосфоенолпируват ( <i>per</i> )	-1189,73		
139	фруктоза	-426,32	-1264,31	
140	фруктоза-1-6-дифосфат	-2206,78		
141	фруктоза-6-фосфат	-1315,74		
142	фумарат	-523,58	-776,57	
143	цианат	-98,21		д
144	L-цистеин	-53,65		

## Окончание прил. 16-2

№	Вещество	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	Ссылка
145	L-цистин	-177,32		
146	цитидин	529,96		з
147	цитидин трифосфат (СТР)	-2098,00		з
148	цитидин дифосфат (CDP)	-1230,20		з
149	цитидин монофосфат (CMP)	-360,33		з
150	цитозин	711,72		з
151	цитохром-с-ox (Cytс-ox)	-7,29		
152	цитохром-с-red (Cytс-red)	-27,75		
153	цитрат	-966,23	-1513,66	ж
154	цитрат-изо	-959,58		ж
155	этанол	62,96	-290,76	

Величины  $\Delta_r G^\circ$  и  $\Delta_r H^\circ$  для реактантов без указания ссылки взяты: для  $\Delta_r G^\circ$  — из таблицы 4.2 в [1, с. 77–79], для  $\Delta_r H^\circ$  — из таблицы 4.3 в [1, с. 80–81]; *u* — рассчитаны из данных таблицы 4.4, приведенной в [1]; остальные величины взяты из статей *R. A. Alberty*: *z* — *Biophys. Chemistry* 104 (2003) 327–334; *∂* — *Archives of Biochemistry and Biophysics* 451 (2006) 17–22; *e* — *Biophysical Chemistry* 104 (2003) 327–334; *ж* — *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 1109–1114; *з* — *Biophysical Chemistry* 127 (2007) 91–96.

## Литература

1. *Alberty, R. A.* Thermodynamics of Biochemical Reactions. USA: Wiley, 2003. P. 193.
2. *Комов, В. П., Шведова, В. Н.* Биохимия. М.: Дрофа, 2004. С. 639.
3. *Кнорре, Д. Г., Мызина, С. Д.* Биологическая химия. 4-е изд., Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. С. 456.
4. *Жеребцов, Н. А., Попова, Артюхов, В. Г.* Биохимия. Воронеж, Изд-во Воронежского государственного университета, 2002. С. 693.
5. *Бажин, Н. М., Пармон, В. Н.* Начала физической химии. М.: Инфра, 2015. С. 332.
6. Handbook of Chemistry and Physics. 90<sup>th</sup> edition, N. Y. CRC Press, 2009–2010.
7. Справочник по растворимости. Т. 3, кн. 1. Л.: Наука, 1969.
8. *Boerio-Goates, J., Francis, M. R., Goldberg, R. N., Ribeiro da Silva, M. A. V., Ribeiro da Silva, M. D., Tewari, Y. B.* Thermochemistry of adenosine // *J. Chem. Thermodynamics*. Vol. 33, 2001. P. 929–947. DOI: 10.1006/jcht.2001.0820.
9. *Alberty, R. A.* Use of standard Gibbs free energies and standard enthalpies of adenosine(aq) and adenine(aq) in the thermodynamics of enzyme-catalyzed reactions // *J. Chem. Thermodynamics* 36 (2004) 593–601. DOI: 10.1016/j.jct.2004.03.010
10. *Alberty, R. A., Goldberg, R. N.* Standard Thermodynamic Formation Properties for the Adenosine 5'-Triphosphate Series // *Biochemistry* Vol. 31, 1992. P. 10610–10615. DOI: 10.1021/bi00158a025.
11. *Warneck, P.* Chemistry of the natural atmosphere, second ed., Volume 71 in the International geophysics series, San Diego: Acad. Press, 2000. P. 928.
12. *Youk, J.* Ammonium hydroxide does not exist // *J. Chem. Ed.*, Vol. 1989, V. 66 (4). P. 310. DOI: 10.1021/ed066p310
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой, изд. восьмое. Л.: Химия, 1983. С. 231.
14. *Карпетьянц, М. Х., Карпетьянц, М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.

15. *Goldberg, R. N. and Tewari, Y. B.* Thermodynamic and Transport Properties of Carbohydrates and their Monophosphates: The Pentoses and Hexoses. *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol. 18, No.2, 1989. P. 809-880. DOI: org/10.1063/1.555831.
16. Страйер, Л. Биохимия. Т. 2. М. : Мир, 1965. С. 308.
17. *Нельсон, Д., Кокс, М.* Основы биохимии Ленинджера: т.2. М. : Бином, 2014. С. 636.
18. *Guynn, R. W., Veech, R. L. J.* The Equilibrium Constants of the Adenosine Triphosphate Hydrolysis and the Adenosine Triphosphate-Citrate Lyase Reactions // *J. Biol. Chem.* V. 248. P. 6966–6972, 1973.
19. *Vazhin, N.* The Essence of ATP Coupling, *ISRN Biochemistry*, Vol. 2012, Article ID: 827604. DOI: 10.5402/2012/827604.
20. *Hainie, D. T.* Biological Thermodynamics: Second Ed., Cambridge Univ. Press, 2008, P. 422.
21. *Пригожин, И., Дефэй, Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1956. С. 509.
22. *Raymond, Y. N. Ho, Liebman, Joel F. (auth.), Valentine, Joan Selverstone, Foote, Christopher S., Greenberg, A., Liebman, Joel F. (eds.).* Active Oxygen in Biochemistry. Blackie Academic and Professional, London, 1995, P. 463.
23. *Sawyer, D. T.* Oxygen Chemistry, Texas University, 1991, P. 223.
24. *Бердников, В. М., Бажин, Н. М.* Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых неорганических радикалов в водных растворах // *Ж. физ. химии*, т. 44. С. 712–716 (1970).
25. *Окабе, Х.* Фотохимия малых молекул. М. : Мир, 1981. С. 500.
26. *Monroe, D. V.* Singlet oxygen in solution: lifetimes and reaction rate constants // Chapter 5 in Singlet O<sub>2</sub>. Vol. I. Physical-Chemical Aspects, ed. by A. A. Frimer, CRC Press, Boca Raton, Florida, P. 177–224, 1985.
27. *Гривенникова, В. Г., Виноградов, А. Д.* Генерация активных форм кислорода митохондриями // *Успехи биол. химии*, 2013. Т. 53. С. 245–296.
28. *Скулачев, В. П., Богачев, А. В., Каспаринский, Ф. О.* Мембранная биоэнергетика. М.: Изд-во МГУ, 2010. С. 368.

## ГЛАВА 17

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Существенную роль в химии, природе и технике играют **дисперсные системы** и связанные с ними явления. **Дисперсной системой** называют двух- или многофазную систему, в которой по крайней мере одна из фаз представлена малыми (фазовыми) частицами.

Дисперсные частицы с размерами порядка десятков и сотен нм в последние годы принято называть наночастицами. Физика и физическая химия наночастиц имеет громадное значение для современных направлений развития катализа и микроэлектроники, а также изучения многих природных явлений. Существенно, что многие свойства наночастиц обычно оказывается возможным описывать языком термодинамики дисперсных фаз, не рассматривая атомную природу вещества. Лишь при размерах частиц в несколько нанометров и менее, когда наночастицы уже обычно называют **кластерами** атомов или молекул, при обсуждении физико-химических свойств становится необходимым учитывать квантово-размерные эффекты.

### 17.1. ТИПЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Различают следующие типы дисперсных систем:

- **эмульсии** — жидкость в жидкости;
- **золи** — твердые частицы в большом количестве жидкости; при этом золи с частицами малого размера ( $< 1000$  нм) называют **коллоидами**, большого — **суспензиями**;
- **пасты** — твердые частицы в малом количестве жидкости (жидкость только обволакивает твердые частицы);
- **аэрозоли** — частицы конденсированной фазы в газе;
- **гели** — включения газовой фазы в твердую фазу;
- **пены** — большое количество газа в жидкой фазе, и т. д.

Принципиальной особенностью дисперсных систем является наличие развитой межфазной границы (поверхности), поскольку термодинамические характеристики вещества, находящегося на этой границе, могут существенно отличаться от соответствующих характеристик вещества внутри фазы.

Действительно, молекулы на поверхности любой фазы отличаются по направленности своих взаимодействий от молекул внутри объема. На молекулы, находящиеся на поверхности, действуют силы, втягивающие их внутрь, в то время как внутри объема равнодействующая сил, действующих на молекулу, в среднем равна нулю. Поэтому при диспергировании системы приходится затрачивать определенную работу по разрыву

ван-дер-ваальсовых связей внутри объемной фазы. Следовательно, диспергирование сопровождается ростом внутренней энергии системы. Ясно, что такое увеличение потенциальной энергии системы пропорционально поверхности диспергированной фазы, и поэтому обычно говорят о **поверхностной энергии**. Роль поверхностной энергии исключительно велика для малых частиц, в которых доля поверхностных молекул относительно молекул в объеме велика. Для образцов макроскопического размера вкладом энергии поверхности можно пренебречь по сравнению с энергетическими характеристиками всей системы.

Нетрудно оценить характерный размер диспергированной фазы, при котором можно ожидать заметного проявления эффектов поверхности. Так, если фазовые частицы имеют характерный радиус  $R$ , а размер молекул фазообразующего вещества равен  $a$ , то объем  $V_{\text{пов}}$ , занимаемый частицами, находящимися непосредственно в приповерхностном слое, будет составлять:

$$V_{\text{пов}} \sim 4\pi R^2 a.$$

Поскольку при этом объем  $V_{\text{общ}}$  всей частицы равен:

$$V_{\text{общ}} = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

то доля вещества, находящегося непосредственно на поверхности, составляет:

$$\frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{общ}}} \approx 3a / R.$$

Очевидно, что в случае типичных значений  $a \sim 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$  уже при размере частиц  $R \sim 100 \text{ нм} = 0,1 \text{ мкм}$  на поверхности будет находиться 3% всего вещества диспергированной фазы.

Молекулы на поверхности образуют особый слой, который можно назвать **поверхностной пленкой**. Эту пленку нередко выделяют в отдельную поверхностную фазу. Поверхностная фаза отличается рядом своих свойств от объемной фазы, например, по способности адсорбировать и растворять примесные вещества. Поэтому рассмотрение поверхностных явлений представляет существенный интерес.

Определенную трудность представляет собой вопрос о том, как очертить границы поверхностной фазы. Чтобы избежать этой трудности, вводят понятие **избытка** той или иной величины (**избыточной функции**) в поверхностном слое. Для поверхности будем использовать обозначение с «~»:  $\tilde{S}$ . Избыточные поверхностные функции будем обозначать верхним индексом « $\tilde{s}$ ».

Рассмотрим понятие избыточной функции поверхностного слоя на примере плотности макроскопической системы с плоской поверхностью, состоящей из жидкости и ее пара. Вдали от поверхности раздела плотность каждой фазы постоянна, но вблизи поверхности раздела она может меняться. Введем на единицу площади поверхности раздела избыточную

функцию количества вещества ( $n^{\tilde{s}}$ ), которая представляет собой интеграл от разности двух величин:

$$n^{\tilde{s}} = \int_{-\infty}^{+\infty} [\rho(z) - \rho_{ид}(z)] dz, \quad (17.1)$$

где  $z$  — координата, перпендикулярная поверхности;  $\rho(z)$  — реальная плотность в обеих фазах;  $\rho_{ид}(z)$  — плотность вещества в идеальной системе, не учитывающей поверхностных эффектов.

Величина  $\rho_{ид}(z)$  постоянна и равна плотности жидкости до границы раздела фаз, а затем она скачком уменьшается до постоянной величины плотности пара при бесконечном удалении от границы раздела. Рассчитанная таким образом величина  $n^{\tilde{s}}$  зависит от положения границы, при которой идеальная функция плотности скачком меняется от одного значения к другому. Поэтому положение границы обычно выбирают в такой точке, в которой величина  $n^{\tilde{s}}$  обращается в нуль.

Аналогичным образом вводят избыточные поверхностные функции и для других величин. Количественно термодинамические особенности систем с развитой границей учитывают с помощью специальной величины  $\sigma$ , носящей название **поверхностного натяжения** (иногда эту величину называют также **избыточной поверхностной энергией**). Величина  $\sigma$  описывает изменение функции Гиббса системы вследствие появления в ней межфазной границы с общей площадью  $\tilde{S}$ :

$$G = G_V + \sigma \tilde{S}, \quad (17.2)$$

где

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial \tilde{S}} \right)_{p,T}, \quad (17.3)$$

$G_V$  — функция Гиббса системы без учета межфазной границы.

Для объемных фаз величина механической работы, произведенной над системой, определяется как  $-pdV$ , и произведенная над системой работа считается положительной, если  $dV < 0$ . В случае поверхности, наоборот, увеличение площади поверхности возможно лишь при совершении работы над системой. Поэтому выражение для элементарной работы  $\delta w$ , необходимой для небольшого изменения поверхности, следует записывать в виде:

$$\delta w = \sigma d\tilde{S}. \quad (17.4)$$

В большинстве случаев коэффициент поверхностного натяжения принимают независимым от кривизны поверхности. Если работу выражать в Дж, а площадь — в  $m^2$ , то размерность  $\sigma$  — Дж/ $m^2$  или Н/м. Последнее отражает тот факт, что, например, для систем типа жидкость/газ величину поверхностного натяжения можно измерять на «весах Ленгмюра» как силу, действующую на жесткий тонкий элемент

единичной длины, находящийся непосредственно на границе раздела двух фаз. Количественные значения  $\sigma$  могут изменяться в очень больших пределах (табл. 17.1). Для простых веществ величина  $\sigma$  тесно связана с величиной энтальпии сублимации вещества. В частности, для большинства металлов выполняется соотношение:

$$\sigma = 0,16\Delta H_{\text{субл}},$$

где  $\sigma$  — в Дж/м<sup>2</sup>, теплота сублимации  $\Delta H_{\text{субл}}$  — в кДж/моль.

Таблица 17.1

Величины коэффициентов поверхностного натяжения для некоторых жидкостей при давлении 1 бар

Жидкость	Гелий	Вода	Бензол	Гексан
$T, K$	4	298	298	298
$\sigma, \text{мН/м}$	0,11	71,97	28,22	17,90

Поверхностная энергия по сравнению с типичными энергиями химических и фазовых превращений обычно мала. Так, даже для золота в случае, когда вся фаза золота диспергирована на очень мелкие частицы размером  $R = 10$  нм и поэтому общая площадь межфазной границы в 1 см<sup>3</sup> системы может составлять громадную величину  $\tilde{S} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , суммарная поверхностная энергия составит только 1,3 кДж/см<sup>3</sup> (или, что то же, 13 кДж на моль золота), т. е. более чем на порядок уступает типичным значениям  $\Delta H$  для химических реакций.

Тем не менее, поверхностное натяжение играет в природе существенную роль и проявляется во многих хорошо известных явлениях. К ним относятся, например, капиллярные явления, тенденция к приобретению капельками жидкости формы шара (т. е. тела с минимальной геометрической поверхностью) и слипанию капелек и т. п.

Явление смачиваемости твердых тел также определяется поверхностным натяжением. Рассмотрим трехфазную границу газ — жидкость — твердое тело (рис. 17.1). Переместим эту границу в направлении увеличения поверхности жидкости на величину  $d\tilde{S}$ .

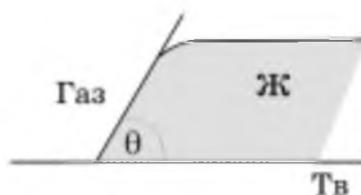


Рис. 17.1

Схема действия поверхностного натяжения на границе трех фаз

При этом функция Гиббса системы изменится на величину

$$dG = -\sigma_{\text{Г-Тв}}d\tilde{S} + \sigma_{\text{Г-Ж}}d\tilde{S} + \sigma_{\text{Ж-Тв}}d\tilde{S}, \quad (17.5)$$

где индексы у поверхностного натяжения относятся к соответствующим границам раздела. Очевидно, что самопроизвольное смачивание произойдет при условии  $dG < 0$ , или, что то же,

$$-\sigma_{\text{г-тв}} + \sigma_{\text{г-ж}} + \sigma_{\text{ж-тв}} < 0. \quad (17.6)$$

Чем меньше величина  $\sigma_{\text{ж-тв}}$ , тем лучше условия смачиваемости.

Рассматривая баланс сил на трехфазной границе, нетрудно найти значение угла смачиваемости  $\theta$ :

$$\sigma_{\text{г-тв}} = \sigma_{\text{ж-тв}} + \sigma_{\text{г-ж}} \cos\theta. \quad (17.7)$$

Данное выражение называют **уравнением Юнга**, и оно является определяющим для описания капиллярных явлений. В природе и технике с капиллярными явлениями связаны, в частности, подъем или проникание жидкостей в пористые тела, трещиноватые или пористые породы и материалы, а также повышение механической прочности влажных песчанистых грунтов за счет капиллярного слипания частиц. Необходимо отметить, что прочность таких грунтов имеет максимум в зависимости от количества содержания влаги (рис. 17.2).

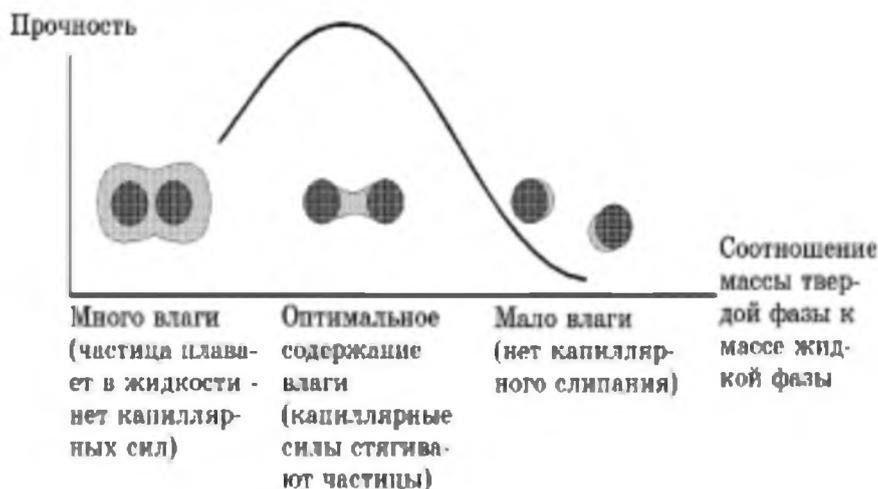


Рис. 17.2

*Влияние капиллярных сил на прочность тела, состоящего из дисперсных частиц*

Ряд веществ имеет способность существенно менять (как правило снижать) величину поверхностного натяжения за счет преимущественного распределения молекул этих веществ на границе раздела фаз. Такие вещества называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ)** или **детергентами** («разрушителями») и широко используют. Типичными представителями ПАВ являются мыло (натриевые соли карбоновых кислот  $C_8-C_{16}$ ) и синтетические моющие средства (СМС).

Поверхностно-активные свойства веществ нередко связаны с **дифильностью** (или **амфифильностью**) их молекул. Так, молекулы мыл и СМС имеют гидрофобный углеводородный «хвост» и гидрофильную

«головку» (диссоциирующую солевую, например, карбонатную или сульфитную группировку, цвиттерионную группировку и т. п.). При этом за счет гидрофобно-гидрофильных взаимодействий в системах с водными растворами такие молекулы «выстраиваются» на поверхности раздела «водный раствор/гидрофобная твердая или не смешивающаяся с водой жидкая фаза», ориентируя гидрофильные «головки» в сторону воды, а гидрофобный «хвост» — в сторону гидрофобной фазы (см. рис. 17.3).



Рис. 17.3

*Схема действия ПАВ на границе гидрофильной и гидрофобной фаз*

При таком выстраивании молекул ПАВ функция Гиббса снижается за счет гидрофобно-гидрофильных взаимодействий. Одновременно происходит и снижение силы поверхностного натяжения, увеличение смачиваемости твердой фазы и т. д.

Молекулы ПАВ в жидкой фазе способны к самопроизвольному образованию мелкодисперсных систем за счет возникновения надмолекулярных структур типа мицелл, микроэмульсий, бислойных мембран, везикул (пузырьков) и т. п.

Мицеллами называют ассоциат из молекул ПАВ (обычно в количестве от нескольких десятков до нескольких десятков тысяч), ориентированных, например, в водных растворах гидрофобными «хвостами» друг к другу («нормальные мицеллы»). В гидрофобных (неполярных) растворителях образуются «обратные» мицеллы (рис. 17.4).

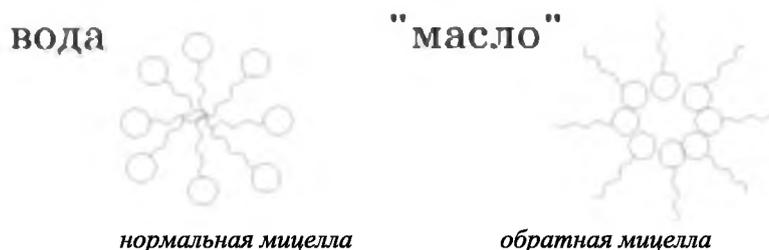


Рис. 17.4

*Структура «нормальных» и «обратных» мицелл из амфифильных молекул*

Размер мицелл очень мал — от единиц до сотен нм. Мицеллы могут рассматриваться как предельное состояние эмульсий, когда внутри капелек практически не остается жидкой фазы.

Мицеллы обладают способностью солюбилизации (т. е. включения в свой состав) молекул и даже сверхмелких частиц поверхностно-неактивных веществ. Именно на этом основано моющее свойство мыла и СМС.

Поверхностно-активные вещества имеют колоссальное значение для феномена жизни, так как именно они образуют клеточные и другие мембраны, и т. п.

## 17.2. РАВНОВЕСИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ

Выделение поверхности раздела в особую поверхностную фазу не влияет на число степеней свободы термодинамической системы, так как увеличение числа фаз сопровождается таким же увеличением числа независимых параметров, в качестве которых необходимо учитывать величины площадей поверхностей раздела.

Принцип сохранения энергии для поверхностной фазы имеет вид:

$$dU^{\tilde{s}} = \delta q^{\tilde{s}} + \sigma d\tilde{S}, \quad (17.8)$$

где  $U^{\tilde{s}}$  — избыточная поверхностная функция внутренней энергии.

По аналогии с объемными фазами, можно ввести понятие энтропии поверхностных фаз и записать:

$$dU^{\tilde{s}} = TdS^{\tilde{s}} + \sigma d\tilde{S}. \quad (17.9)$$

В системах с переменным числом частиц необходимо учесть дополнительные слагаемые, связанные с химическим потенциалом ( $\mu_i^{\tilde{s}}$ ) компонентов поверхностных фаз:

$$dU^{\tilde{s}} = TdS^{\tilde{s}} + \sigma d\tilde{S} + \sum_i \mu_i^{\tilde{s}} dn_i^{\tilde{s}}. \quad (17.10)$$

Необходимо отметить, что коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  нельзя рассматривать в качестве прямого аналога давления, так как величина коэффициента  $\sigma$  зависит только от физико-химических свойств поверхности раздела и не может изменяться произвольным образом. Поэтому

$$dH^{\tilde{s}} = dU^{\tilde{s}} = TdS^{\tilde{s}} + \sigma d\tilde{S} + \sum_i \mu_i^{\tilde{s}} dn_i^{\tilde{s}}, \quad (17.11)$$

$$dG^{\tilde{s}} = dA^{\tilde{s}} = -S^{\tilde{s}}dT + \sigma d\tilde{S} + \sum_i \mu_i^{\tilde{s}} dn_i^{\tilde{s}}. \quad (17.12)$$

Рассмотрим равновесие двух фаз с неплоскими поверхностями с использованием функции Гельмгольца, так как именно эта функция позволяет судить о величинах равновесного давления в сосуществующих фазах. В условиях равновесия двух соседствующих фаз ( $\alpha$  и  $\beta$ ) и разделяющих их поверхностной фазы величина энергии Гельмгольца ( $A$ ) всей системы постоянна:

$$A = A_{\alpha} + A_{\beta} + A^{\tilde{s}} = \text{const}. \quad (17.13)$$

Величина  $dA$  равна:

$$\begin{aligned} dA = dA_{\alpha} + dA_{\beta} + dA^{\tilde{s}} dA = -S_{\alpha} dT - p_{\alpha} dV_{\alpha} + \sum_i \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} - \\ - S_{\beta} dT - p_{\beta} dV_{\beta} + \sum_i \mu_{i\beta} dn_{i\beta} - S^{\tilde{s}} dT + \sigma d\tilde{S} + \sum_i \mu_i^{\tilde{s}} dn_i^{\tilde{s}}. \end{aligned} \quad (17.14)$$

Из последнего уравнения следует, что в условиях постоянства температуры, объемов и величины поверхности раздела химические потенциалы компонентов равны между собой:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \mu_i^{\tilde{s}}. \quad (17.15)$$

Температуры всех фаз в равновесии также равны между собой.

Для дисперсных фаз, обладающих неплоскими границами раздела, особое значение приобретает проблема механической устойчивости. Рассмотрим условие механического равновесия системы фиксированного объема для искривленных поверхностей. Рассмотрим изменение  $dA$  в условиях  $T = \text{const}$  и  $n_i = \text{const}$ :

$$dA = -p_{\alpha} dV_{\alpha} - p_{\beta} dV_{\beta} + \sigma d\tilde{S} = 0. \quad (17.16)$$

Из последнего уравнения видно, что в случае искривленных поверхностей, в отличие от плоских,

$$p_{\alpha} \neq p_{\beta}. \quad (17.17)$$

Так как общий объем системы в рассматриваемой ситуации постоянен, то

$$dV_{\alpha} = -dV_{\beta} \quad (17.18)$$

и уравнение (17.16) переходит в следующее:

$$p_{\alpha} - p_{\beta} = \sigma d\tilde{S} / dV_{\alpha}. \quad (17.19)$$

Если граница раздела плоская, то

$$d\tilde{S} / dV_{\alpha} = 0, \quad (17.20)$$

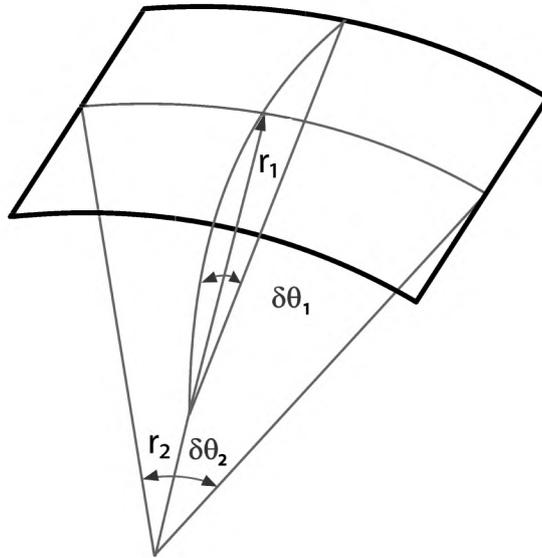
и мы приходим к обычному условию механического равновесия:

$$p_{\alpha} = p_{\beta}. \quad (17.21)$$

В общем случае искривленной поверхности раздела (рис. 17.5)

$$dV_{\alpha} = \Delta\tilde{S} dN,$$

где  $dN$  — приращение нормали к поверхности, а  $\Delta\tilde{S}$  — небольшой элемент поверхности. Этот элемент поверхности можно охарактеризовать двумя взаимно перпендикулярными дугами, соответствующими двум радиусам кривизны,  $r_1$  и  $r_2$ . Поскольку длины дуг равны  $r_1 \delta\theta_1$  и  $r_2 \delta\theta_2$ , то элемент поверхности  $\Delta\tilde{S}$  имеет площадь



**Рис. 17.5**  
Строение искривленной поверхности раздела

$$\Delta \tilde{S} = r_1 r_2 \delta \theta_1 \delta \theta_2. \quad (17.22)$$

Если произойдет смещение поверхности при ее расширении на величину  $dN$ , то радиусы возрастут на величину  $dN$ , а приращение поверхности составит

$$d\tilde{S} = (r_1 + r_2)dN\delta\theta_1\delta\theta_2 = \Delta\tilde{S}(1/r_1 + 1/r_2)dN = dV_\alpha(1/r_1 + 1/r_2). \quad (17.23)$$

Отсюда

$$dS/dV_\alpha = (1/r_1 + 1/r_2). \quad (17.24)$$

Подставляя (17.24) в (17.19), находим:

$$p_\alpha - p_\beta = \sigma(1/r_1 + 1/r_2). \quad (17.25)$$

При выводе (17.25) предполагалось, что центры кривизны находятся в фазе  $\alpha$ .

Уравнение (17.25) отражает равновесие поверхностей пленки и свидетельствует о наличии в дисперсной частице под выпуклой поверхностью избыточного по сравнению с окружающей средой давления, называемого **Лапласовым давлением**. В случае сферической поверхности получаем уравнение Лапласа — Юнга:

$$p_\alpha - p_\beta = 2\sigma/r. \quad (17.26)$$

Если давление определять в барах, величину  $\sigma$  — в мН/м, а радиус — в нанометрах (нм), то с учетом численных коэффициентов последнюю формулу можно записать в удобной для практических расчетов форме:

$$p_\alpha - p_\beta = 20\sigma/r. \quad (17.27)$$

Рассчитанные величины давления Лапласа для капель воды различного размера при  $25^\circ\text{C}$  и  $p = 1$  бар ( $\sigma = 71,97$  мН/м) приведены в табли-

це 17.2. Из таблицы видно, что Лапласово давление для частиц с радиусом около 1 нм может достигать тысячи и более бар.

Таблица 17.2

Параметры капель воды при 25°C

Радиус, нм	0,5	1	3	10
Кол-во молекул воды в капле	17	140	3770	$1,4 \cdot 10^5$
Давление Лапласа, бар	2880	1440	480	144
Пересыщение, $p/p_0^*$	8,1	2,84	1,42	1,11

\*  $p_0$  — давление над плоской поверхностью, равное 3170 Па.

Для пузырька, находящегося в газовой фазе и образованного пленкой жидкости, учет существования двух поверхностей дает:

$$p_{\text{внутри}} - p_{\text{снаружи}} = 4\sigma/r. \quad (17.28)$$

В случае капиллярного поднятия высота столба жидкости равна:

$$p = 2(\sigma_{\text{ж-г}}/r) \cdot [2g(\rho_{\text{жид}} - \rho_{\text{газ}})], \quad (17.29)$$

где  $\sigma_{\text{ж-г}}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость — газ;  $r$  — радиус мениска жидкости в капилляре;  $\rho_{\text{жид}}$  и  $\rho_{\text{газ}}$  — плотности жидкой и газовой фаз соответственно. Значение  $r$  связано со значением радиуса капилляра  $r_{\text{кап}}$  и угла смачиваемости  $\theta$  уравнением:

$$r = r_{\text{кап}}/\cos\theta. \quad (17.30)$$

Наличие избыточной поверхностной энергии приводит к самоорганизации формы высокодисперсных тел. Так, очевидно, что для жидкой капли в условиях отсутствия внешних сил ее форма, соответствующая минимуму поверхности раздела фаз, будет сферической. Для кристаллических тел в силу анизотропии их свойств по разным направлениям кристаллических осей габитус (форма) малых кристаллов определяется равенством внутренних давлений под всеми гранями монокристалла. Это соответствует известному правилу Вульфа:

$$\sigma_i/r_i \approx \text{const}, \quad (17.31)$$

где  $\sigma_i$  — значение коэффициента поверхностного натяжения на грани « $i$ »;  $r_i$  — длина перпендикуляра (нормали), опущенного из центра тяжести микрокристалла на соответствующую грань.

### 17.3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЕЩЕСТВА В КАПЛЕ. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД ДИСПЕРГИРОВАННЫМ ВЕЩЕСТВОМ. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ МЕЛКИХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

Для получения выражения для химического потенциала молекул вещества жидкости, находящейся в сферической капле, продифференцируем (17.2) по  $n$ , где  $n$  — число молей в капле. Получим:

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ}(p^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp + \sigma \frac{\partial \tilde{S}}{\partial n} = \mu_{\text{ж}}^{\circ}(p^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp + \frac{2\sigma \bar{V}}{r}, \quad (17.32)$$

где  $\bar{V}$  — мольный объем жидкости;  $r$  — радиус капли;  $p$  — давление паров над каплей;  $p^{\circ}$  — стандартное давление.

Следовательно, химический потенциал конденсированного вещества в капле выше, чем в системе с плоской поверхностью раздела фаз. Таким образом, равновесное давление насыщенных паров над жидкой каплей ( $p$ ) также выше, чем над плоской поверхностью ( $p_0$ ). Иными словами, равновесный пар над каплей пересыщен по сравнению с равновесным паром над плоской поверхностью той же жидкости [1].

Если капля находится в равновесии со своим паром, то химические потенциалы молекул в капле и в паре равны. Тогда

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ}(p^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp + \frac{2\sigma \bar{V}}{r} = \mu_{\text{п}}^{\circ}(p^{\circ}) + RT \ln p. \quad (17.33)$$

Учитывая, что для плоской геометрии поверхности раздела массивных фаз выполняется соотношение

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ}(p^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^{p_0} \bar{V} dp = \mu_{\text{п}}^{\circ}(p^{\circ}) + RT \ln p_0, \quad (17.34)$$

получаем окончательное выражение для равновесного давления пара над сферической каплей, пренебрегая малой величиной интегралов  $\int V dp$ :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma \bar{V}}{RT r}. \quad (17.35)$$

Данное выражение называют **формулой Кельвина (Томсона)** для давления насыщенного пара над диспергированным веществом [1].

Учитывая равенство

$$\bar{V} = M / \rho,$$

где  $M$  — молярная масса (кг/моль), а  $\rho$  — плотность (кг/м<sup>3</sup>), выражение (17.35) часто записывают следующим образом:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M\sigma}{RT r \rho}, \quad (17.36)$$

где  $r$  выражено в м.

Из последней формулы следует, что чем меньше радиус частицы, тем выше равновесное давление насыщенных паров. Это означает, что в неоднородной системе, содержащей частицы различных размеров, должно происходить исчезновение мелких капель и образование крупных. Для капель воды при 25°C ( $\sigma = 71,97$  мН/м;  $p_0 = 3,17 \cdot 10^{-2}$  бар) подстановка численных значений в последнюю формулу приводит к выражению:

$$p/p_0 = \exp(1,045/r), \quad (17.37)$$

где  $r$  выражено в нанометрах.

Зависимость величины равновесного пересыщения паров воды при 25°C от радиуса капель приведена в таблице 17.2. Из таблицы видно, что для малых капель пересыщение может быть довольно значительным. Увеличение давления над каплями обусловлено высоким лапласовым давлением внутри капли. Аналогичное явление было рассмотрено ранее (раздел 9.3)

Следует отметить, что применимость (17.35) к мелким каплям (с радиусом менее 10 нм), когда пересыщение становится большим, не является достаточно обоснованным, так как размер капель соизмерим с размером молекул.

Рассмотрим, как влияет диспергирование вещества на процессы плавления и растворимости. Так как химический потенциал вещества в мелких частицах выше, чем в массивных, то для диспергированного вещества следует ожидать понижения температуры плавления и увеличения растворимости.

По аналогии с выражением (17.32) химический потенциал конденсированного вещества в твердой диспергированной частице сферической формы также может быть представлен в виде:

$$\mu_{ТВ} = \mu_{ТВ}^0 + \int_{p^0}^p \bar{V} dp + \frac{2\sigma\bar{V}}{r}. \quad (17.38)$$

В целях упрощения изложения член  $\int_{p^0}^p \bar{V} dp$  в дальнейшем опустим, так как при внешних давлениях вблизи 1 бар его влияние обычно несущественно.

Рассмотрим процесс плавления. На рисунке 17.6 изображены типичные зависимости химических потенциалов твердой и жидкой фаз от температуры вблизи температуры плавления. Из-за увеличения химического потенциала вещества при диспергировании (уравнение (17.38)) кривая зависимости химического потенциала твердых дисперсных частиц от температуры лежит выше соответствующей кривой для массивных твердых частиц. Видно, что точка пересечения кривых жидкой фазы и мелкодисперсной твердой фазы смещается влево по сравнению с точкой пересечения кривых макроскопических систем. Следовательно, температура плавления понижается.

Рассчитаем величину изменения температуры плавления. При плавлении мелкодисперсных частиц химические потенциалы жидкой фазы и твердых дисперсных частиц, как это видно из рисунка 17.6, равны:

$$\mu_{ж}^0 = \mu_{ТВ}^0 + \frac{2\sigma\bar{V}}{r}. \quad (17.39)$$

Воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial \mu_{ж}^0 - \mu_{ТВ}^0}{\partial T} = -\Delta S^0, \quad (17.40)$$

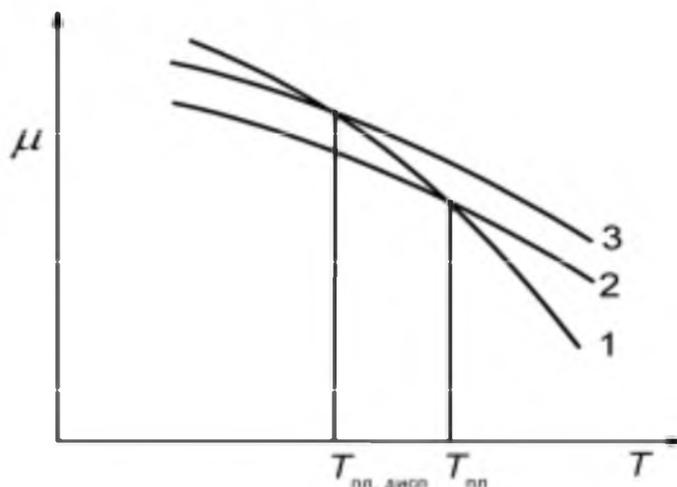


Рис. 17.6

Зависимости химических потенциалов от температуры для жидкой фазы (кривая 1), для твердой фазы (кривая 2) и для твердой мелкодисперсной фазы (кривая 3)

где  $\Delta S^\circ$  — стандартное изменение энтропии при переходе из твердого состояния в жидкое. Из сопоставления этих двух уравнений находим:

$$\frac{2\sigma\bar{V}}{r} = - \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta S^\circ dT. \quad (17.41)$$

Величину  $\Delta S^\circ$  удобно заменить на  $\Delta H^\circ/T$ , где  $\Delta H^\circ$  — стандартное изменение энтальпии при фазовом переходе. Тогда, предполагая, что величина  $\Delta H^\circ$  слабо зависит от температуры вблизи температуры фазового перехода, легко получить:

$$T = T_{\text{пл}} \exp\left(-\frac{2\sigma\bar{V}}{r\Delta H}\right), \quad (17.42)$$

где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления массивной твердой фазы.

При малых значениях показателя экспоненты, разлагая в ряд экспоненту (17.42), находим понижение температуры плавления малой частицы по сравнению с массивной фазой:

$$\Delta T = \frac{2\sigma\bar{V}}{r\Delta H} T_{\text{пл}}. \quad (17.43)$$

Для частиц льда размером 10 нм понижение температуры плавления составляет около 2 К. (В расчетах для твердых частиц использовали значение  $\sigma$  для жидкой воды.) Однако, например, для металлического серебра при диспергировании частиц до размера ~5 нм температура их плавления снижается на 350 К по сравнению с массивным серебром ( $T_{\text{пл}} \sim 1234$  К), что является очень существенным для многих практических приложений [2].

Рассмотрение растворения мелкодисперсных частиц полностью аналогично рассмотрению испарения жидкой капли. Растворимость мелко-

дисперсных частиц повышается по сравнению с крупными частицами, и для частиц сферической формы это повышение можно описать уравнением типа (17.35):

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}, \quad (17.44)$$

где  $C$  — равновесная концентрация растворенного вещества над дисперсными частицами (растворимость);  $C_0$  — равновесная концентрация растворенного вещества над массивными частицами (растворимость);  $\bar{V}$  — молярный объем растворяющегося вещества;  $r$  — радиус растворяющейся частицы.

Уравнение (17.44) называют уравнением Гиббса — Фрейндлиха — Оствальда и иногда записывают также в виде:

$$Pr(r) = Pr_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}\right),$$

где  $Pr(r)$  и  $Pr_{\infty}$  — произведение растворимости дисперсной и макроскопической фаз вещества.

Соответственно, кристаллизация вещества из раствора возможна лишь при пересыщении раствора на величину, определяемую выражением (17.44) и значением  $r$  для производных в системе «зародышей» твердой фазы.

#### 17.4. ОБРАЗОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ ГОМОГЕННОМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ

В связи с большим давлением равновесного пара над малыми частицами, в исходно гомогенной среде первые конденсированные частицы («зародыши» новой фазы) могут появиться лишь при значительном пересыщении пара.

Рассмотрим термодинамику процессов гомогенного зародышеобразования (нуклеации) новой конденсированной фазы на примере образования капель воды в паре. Согласно уравнению (17.35), в пересыщенном паре в равновесии могут находиться только те капли, размер которых удовлетворяет соотношению

$$r_{\text{крит}} = 2\sigma\bar{V} / (RT \ln \frac{p}{p_0}). \quad (17.45)$$

Это равновесие неустойчиво: капли меньшего размера испаряются и исчезают, а капли большего размера растут за счет конденсации пара. Рассчитаем концентрации капель с радиусом  $r$  в пересыщенном паре.

Рассмотрим образование капли как химическую реакцию:

$$nA = A_n. \quad (17.46)$$

Константа равновесия данной реакции равна

$$K = p(A_n)/p^n = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT), \quad (17.47)$$

где  $p(A_n)$  — давление капель, рассматриваемых как совокупность больших молекул,  $p$  — реальное давление пара,  $\Delta_r G^\circ$  — стандартное изменение функции Гиббса в реакции (17.46). Число молекул в капле определим через отношение объема капли к объему одной молекулы:

$$n = \frac{4\pi r^3}{3(V / N_A)}. \quad (17.48)$$

Запишем выражение для стандартного изменения функции Гиббса при образовании одного моля капель в стандартном состоянии из стандартного состояния пара:

$$\Delta_r G^\circ = n(\mu_{\text{ж}}^\circ - \mu_{\text{п}}^\circ) + 4N_A \pi r^2 \sigma = N_A \left[ \frac{4\pi r^3}{3V} (\mu_{\text{ж}}^\circ - \mu_{\text{п}}^\circ) + 4\pi r^2 \sigma \right]. \quad (17.49)$$

Величина

$$\mu_{\text{ж}}^\circ - \mu_{\text{п}}^\circ = RT \ln p_0, \quad (17.50)$$

где  $p_0$  — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости.

Следовательно, стандартное изменение функции Гиббса при образовании капель имеет вид:

$$\Delta_r G^\circ = N_A \left( \frac{4\pi r^3}{3V} RT \ln p_0 + 4\pi r^2 \sigma \right). \quad (17.51)$$

Подставляя (17.51) в (17.47), для давления капель находим:

$$\begin{aligned} p(A_n) &= p^n \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \\ &= \exp\left\{-N_A \left[ -\frac{4\pi r^3}{3V} RT \ln(p / p_0) + 4\pi r^2 \sigma \right]\right\}. \end{aligned} \quad (17.52)$$

Величина

$$\Delta G(\text{зар}, r) = N_A \left[ -\frac{4\pi r^3}{3V} RT \ln(p / p_0) + 4\pi r^2 \sigma \right] \quad (17.53)$$

представляет собой изменение функции Гиббса в процессе образования одного моля капель (зародышей) радиуса  $r$  из пара с давлением, равным  $p$ . Зависимость  $\Delta G(\text{зар}, r)$  от  $r$  при  $p > p_0$  имеет максимум при том же самом значении  $r_{\text{крит}}$  (17.45), при котором капля находится в равновесии с паром, давление которого равно  $p$ .

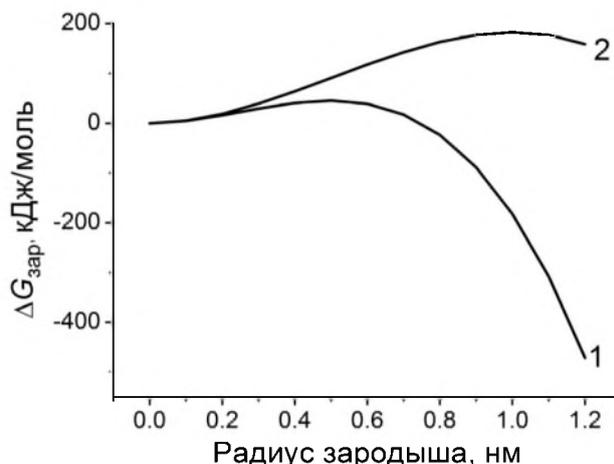
Подставляя в выражение для  $\Delta G(\text{зар}, r)$  значение радиуса для критического зародыша из (17.45), получаем:

$$\Delta G_{\text{крит}} = N_A \sigma S_{\text{крит}} / 3 = \frac{16N_A \sigma^3 \bar{V}^2}{3RT \ln(p / p_0)^2}. \quad (17.54)$$

Рассмотрим гомогенное зародышеобразование в водяном паре при 25°C. В таблице 14.2 приведены данные, характеризующие зародыши новой фазы. Видно, что при пересыщении, равном 8,1, критический зародыш с радиусом 0,5 нм состоит из 17 молекул воды. В реальных обла-

ках пересыщение водяного пара обычно не бывает выше 0,1%, и поэтому ожидать гомогенного образования капель воды в атмосфере не следует.

Кривые, описывающие зависимости  $\Delta G(\text{зар}, r)$  от радиуса капли воды при 25°C при различных степенях пересыщения, приведены на рисунке 17.7. Они рассчитаны в соответствии с уравнением (17.53).



**Рис. 17.7**

*Зависимости функции образования Гиббса зародышей для капель воды при различных степенях пересыщения водяного пара при 25°C*

Кривая 1 — пересыщение 8,1; кривая 2 — пересыщение 2,84.

Из рисунка 17.7 видно, что с ростом пересыщения значение максимума величины  $\Delta G(\text{зар}, r)$  уменьшается и соответствует меньшим значениям радиуса частицы.

## 17.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Вообще говоря, дисперсные системы должны быть термодинамически неустойчивыми (нестабильными) за счет наличия избытка поверхностной энергии и стремиться к объединению всех фазовых частиц в одну фазу за счет коагуляции (слипания). Однако при таком объединении фазовых частиц энтропия смешения системы растворитель — взвешенные дисперсные частицы уменьшается, что сопровождается возрастанием функции Гиббса. Таким образом, устойчивость дисперсных систем будет определяться изменением функции Гиббса в процессе коагуляции.

Несложно вывести условие термодинамической устойчивости дисперсной фазы путем упрощенного рассмотрения термодинамики дисперсной системы по Щукину — Ребиндеру.

Рассмотрим дисперсную систему, содержащую  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей частиц диспергированной фазы. Очевидно, что при смешении растворителя и частиц диспергированной фазы должно произойти увеличение энтропии системы. Щукин и Ребиндер сделали сильно

упрощенное, но отражающее суть явления предположение, что даже для смеси частиц сильно различающегося размера энтропию смешения также можно оценить по формуле Больцмана через увеличение термодинамической вероятности системы:

$$S^M \approx R \left( n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right). \quad (17.55)$$

Для типичных дисперсных систем  $n_2 \ll n_1$  (например, при размере частиц диспергированной фазы  $r \sim 10^{-8}$  м и объеме этой фазы 0,1% от общего объема системы,  $n_2/n_1 \sim 10^{-8}$ ). Поэтому, учитывая справедливость приближений

$$\ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} \approx n_2 / n_1$$

и

$$\ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \approx \ln \frac{n_1}{n_2},$$

нетрудно получить

$$S^M \approx R n_2 \left( \ln \frac{n_1}{n_2} + 1 \right) = \beta R n_2, \quad (17.56)$$

где  $\beta = \ln \frac{n_1}{n_2} + 1 \approx \ln \frac{n_1}{n_2}$ . Вследствие лишь довольно слабой (логарифмической) зависимости от отношения  $n_2/n_1$  величина  $\beta$  варьирует в не очень широких пределах и обычно находится в диапазоне  $\beta = 15-30$ .

Общее изменение функции Гиббса системы при смешении определяется выражением:

$$G^M = N_2' 4\pi r^2 \sigma - T S^M \approx n_2 N_A (4\pi r^2 \sigma - \beta k T), \quad (17.57)$$

где  $N_2' = n_2 N_A$  — число диспергированных частиц.

Поскольку для самопроизвольного образования дисперсной фазы необходимо, чтобы  $G^M < 0$ , этому условию будет соответствовать неравенство:

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k T. \quad (17.58)$$

Таким образом, термодинамическая устойчивость диспергированной фазы с заданным размером частиц является действительно возможной, однако для этого необходимо, чтобы величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз не превышала некоторого критического значения

$$\sigma_{\text{крит}} \sim \beta' k T / d^2. \quad (17.59)$$

Здесь  $d$  — линейный размер частицы фазы, а  $\beta' = \beta/\alpha$ , где  $\alpha$  — безразмерный параметр, зависящий от формы частицы (для сферических частиц  $\alpha = 4\pi$ ). Для сферических частиц с  $r \sim 10^{-8}$  м величина  $\sigma_{\text{крит}}$  составляет десятые или даже сотые доли мДж/м<sup>2</sup>.

Системы с  $\sigma < \sigma_{\text{крит}}$  являются термодинамически устойчивыми и называются **лиофильными**, с  $\sigma > \sigma_{\text{крит}}$  — неустойчивыми и называются **лиофобными**.

Таким образом, снижение величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к **стабилизации** дисперсных систем и даже самопроизвольному диспергированию макроскопических фаз. Один из способов изменения величины поверхностного натяжения в сторону уменьшения — введение в систему небольшого количества ПАВ.

В коллоидах неорганических веществ возможна и кинетическая (не термодинамическая) стабилизация диспергированных частиц за счет, например, электростатического заряжения частицы в ходе гидролитических процессов и образования ионной «шубы» из электрических зарядов вокруг частиц. Наличие такой «шубы» препятствует столкновению и, следовательно, коагуляции частиц. Так, экспериментально известно, что искусственно приготовленные золи (коллоиды) сильно диспергированного золота могут оставаться стабильными в течение сотен лет. В то же время удаление с коллоидов ионной «шубы» путем, например, добавления в жидкую фазу больших количеств электролита или изменения рН жидкой фазы до значений «точки нулевого заряда», когда гидролитические процессы не приводят к появлению электростатического заряда у частицы, вызывает быструю коагуляцию обсуждаемых систем.

Коллоидные и иные высокодисперсные системы играют огромную роль в геологических и многих технологических процессах. Известны и минералы, представляющие собой «затвердевший слепок» высокодисперсных систем, среди которых наиболее ярким примером являются опалы.

Самопроизвольное диспергирование конденсированной фазы происходит и вблизи критических точек (см. раздел 11.8), для которых, как указывалось, характерно уменьшение величины  $\sigma$  до нулевого значения.

## Литература

1. *Пармон, В. Н.* Вывод классической формулы Кельвина (Томсона) о равновесном давлении насыщенного пара над капелькой жидкости. *Ж. физ. химии*, т. 73, 1999, с. 13–17.
2. *Петров, Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М. : Наука, 1968. С. 366.

# ГЛАВА 18

## АДСОРБЦИЯ

Любая поверхность способна захватить (адсорбировать) молекулы из газовой или жидкой фазы. **Адсорбцией** называют явление образования поверхностного слоя с повышенной концентрацией газа или растворенного вещества на границе раздела с твердым телом или иной конденсированной фазы. Твердое тело при этом называют **адсорбентом**, а адсорбируемое вещество — **адсорбатом**. Явление удаления адсорбированного вещества с поверхности называют **десорбцией**.

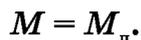
### 18.1. ПОВЕРХНОСТНАЯ АДСОРБЦИЯ

Различают **физическую адсорбцию**, происходящую за счет дисперсионных (ван-дер-ваальсовских) взаимодействий молекул адсорбата с адсорбентом, образования водородных связей и т. п., и **химическую адсорбцию (хемосорбцию)**, происходящую за счет образования химических связей между адсорбатом и адсорбентом. Для физической адсорбции характерны величины теплоты адсорбции  $\sim 2\text{--}5$  кДж/моль, для химической адсорбции значения теплот обычно превышают 10 кДж/моль. Химическая адсорбция может сопровождаться диссоциацией молекул адсорбата и другими его химическими превращениями.

Специально приготовленные адсорбенты (например силикагели, оксиды алюминия, активированные угли) могут иметь огромную удельную поверхность, измеряемую сотнями и даже тысячами  $\text{м}^2$  на грамм адсорбента.

### 18.2. АДСОРБЦИЯ ГЕНРИ

В простейшем случае равновесие между молекулами в газе ( $M$ ) и молекулами на поверхности ( $M_{\text{п}}$ ) можно записать как химическую реакцию:



Константа равновесия записывается обычным образом:

$$K = a(M_{\text{п}})/a(M) = \Gamma\gamma_{\text{п}}/(p\gamma),$$

где  $a(M_{\text{п}})$  — активность поверхностных молекул;  $a(M)$  — активность (летучесть) газофазных молекул;  $\Gamma$  — концентрация адсорбированных молекул, выраженная в единицах моль/ $\text{м}^2$  или (молекул/ $\text{см}^2$ );  $\gamma_{\text{п}}$  — коэффициент активности поверхностных молекул;  $p$  и  $\gamma$  — давление и коэффициент летучести молекул в газовой фазе.

Если адсорбированные молекулы заполняют малую долю поверхности, то можно считать  $\gamma_{\pi} \approx 1$ . Если давления газа невелики, то можно положить  $\gamma \approx 1$ . Тогда для величины  $\Gamma$  получим:

$$\Gamma = K_r p, \quad (18.1)$$

где  $K_r$ , как и в случае растворения газа в конденсированной фазе, называют константой Генри.

Уравнение (18.1) описывает уравнение изотермы адсорбции Генри. В принятой модели концентрация поверхностных молекул пропорциональна давлению в системе.

Зачастую вместо понятия «поверхностная концентрация» используют понятие «степень заполнения». Дело в том, что поверхность не обладает бесконечной емкостью. Если адсорбированные молекулы будут плотнейшим образом упакованы на поверхности, то это означает максимальное заполнение поверхности. Соответствующая поверхностная концентрация отвечает максимально возможной концентрации при заполнении поверхности в виде монослоя —  $\Gamma_{\infty}$ . Под степенью заполнения понимают безразмерную величину:

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty}. \quad (18.2)$$

Следовательно, уравнение (18.1) можно написать в следующем виде:

$$\theta = K_r p/\Gamma_{\infty}. \quad (18.3)$$

Линейный закон, определяемый выражением (18.3), выполняется при небольших степенях заполнения.

### 18.3. ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ ЛЕНГМЮРА

Учет степени заполнения приводит к более реальной картине заполнения монослоя. В этом случае равновесие следует записывать так:

$$M + \text{свободная поверхность} = M_{\pi}.$$

Если полное число мест на поверхности —  $N_{\pi}$ , то число свободных мест равно  $(1 - \theta)N_{\pi}$ , а занятых —  $\theta N_{\pi}$ . Если при этом полагать, что все центры адсорбции идентичны и нет бокового («латерального») взаимодействия между адсорбированными молекулами, то константа равновесия адсорбции  $K$  в этом случае определит следующее равновесие:

$$K = N_{\pi} \theta \gamma_{\pi} / [N_{\pi} (1 - \theta) f].$$

Если принять, что  $f \approx p$ , то:

$$K = \theta \gamma_{\pi} / [(1 - \theta) p].$$

Если предположить, что  $\gamma_{\pi} \approx 1$ , то:

$$K = \theta / [(1 - \theta) p], \quad (18.4)$$

или

$$\theta = K p / (1 + K p). \quad (18.5)$$

Уравнение (18.5) представляет собой **уравнение изотермы Ленгмюра**. Зависимость  $\theta$  от  $p$  для этой изотермы изображена на рисунке 18.1.

Если  $p$  мало ( $Kp \ll 1$ ), то уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри:

$$\theta = Kp.$$

Для анализа экспериментальных данных по адсорбции уравнение изотермы Ленгмюра удобно представить в следующем виде:

$$p/\theta = 1/K + p.$$

Уравнение адсорбции Ленгмюра легко следует из простых кинетических соображений. В равновесии число молекул, улетающих с поверхности в единицу времени, равно числу молекул, попадающих на поверхность за это же время. Число молекул, улетающих в единицу времени с поверхности  $N_{\text{дес}}$ , равно:

$$N_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta,$$

где  $k_{\text{дес}}$  — некоторый коэффициент, характеризующий скорость десорбции. Число молекул, адсорбирующихся на поверхности ( $N_{\text{адс}}$ ), пропорционально давлению и величине незанятой поверхности:

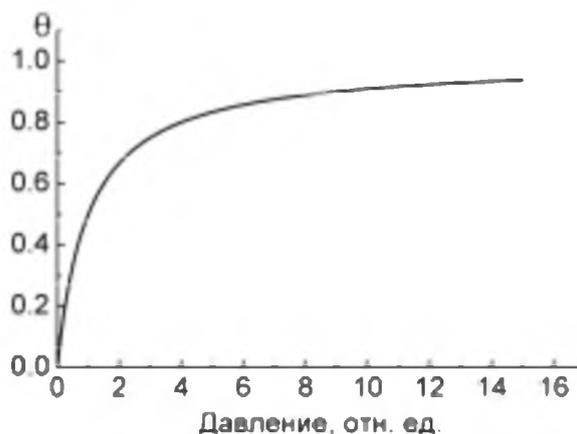
$$N_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} (1 - \theta)p,$$

где  $k_{\text{адс}}$  — коэффициент, характеризующий скорость адсорбции. Отсюда, приравнявая  $N_{\text{дес}}$  к  $N_{\text{адс}}$ , находим:

$$\theta = (k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}})p/[1 + (k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}})/p].$$

Сравнение этого выражения с выражением (18.5) показывает, что

$$K = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}}.$$



**Рис. 18.1**

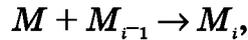
Типичный вид изотермы адсорбции Ленгмюра

## 18.4. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ БЭТ

Если адсорбирующийся газ находится при температуре ниже критической, то нередко наблюдают полимолекулярную адсорбцию, особенно при давлении газа вблизи давления насыщенных паров его конденсированной фазы. Полимолекулярную адсорбцию в простейшем случае можно описать следующей системой химических уравнений:



.....,



где  $M_i$  — кластер, состоящий из  $i$  молекул. Кластеры различного строения показаны на рисунке 18.2.

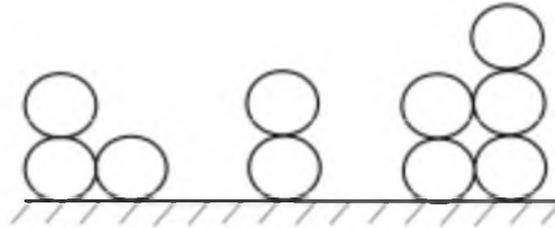


Рис. 18.2

*Кластеры адсорбированных молекул на поверхности адсорбента для случая полимолекулярной адсорбции по БЭТ*

Обратимся к анализу уравнений, описывающих адсорбцию данного типа. Для простоты все коэффициенты активности положим равными единице. Степень заполнения поверхности кластерами из  $i$  молекул обозначим через  $\theta_i$ , константу равновесия образования  $i$ -го кластера обозначим через  $K_i$ . Долю свободной поверхности обозначим через  $\theta_0$ . Тогда:

$$K_1 = \theta_1/(\theta_0 p),$$

$$K_2 = \theta_2/(\theta_1 p),$$

.....,

$$K_i = \theta_i/(\theta_{i-1} p). \quad (18.6)$$

Константы равновесия  $K_i$ , вообще говоря, не одинаковы. Однако для простоты расчетов можно полагать, что все константы равновесия с  $i \geq 2$  равны друг другу:

$$K_2 = K_3 = \dots = K_i = 1/p_0, \quad (18.7)$$

где  $p_0$  — давление насыщенных паров. Это предположение означает, что кластер, в состав которого входят только две молекулы, в отношении адсорбции и десорбции подобен чистой жидкости. Конечно, это очень грубое приближение. Тем не менее, оно позволяет получить простые анали-

тические выражения для описания процесса полислоистой адсорбции. В этом случае уравнения (18.6) принимают вид:

$$\begin{aligned} K_1 &= \theta_1/(\theta_0 p), \\ 1/p_0 &= \theta_2/(\theta_1 p), \\ &\dots\dots\dots, \\ 1/p_0 &= \theta_i/(\theta_{i-1} p). \end{aligned}$$

Выражая величины  $\theta_i$  через  $\theta_0$ , получаем:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= K_1 p \theta_0, \\ \theta_2 &= (p/p_0) \theta_1 = (p/p_0) K_1 p \theta_0, \\ &\dots\dots\dots, \\ \theta_i &= (p/p_0) \theta_{i-1} = (p/p_0)^{i-1} K_1 p \theta_0. \end{aligned} \quad (18.8)$$

Используя условия сохранения числа мест адсорбции на поверхности

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i + \dots = 1,$$

получаем:

$$\theta_0 + K_1 p \theta_0 [1 + p/p_0 + (p/p_0)^2 + \dots] = \theta_0 + K_1 p \theta_0 / (1 - p/p_0) = 1.$$

Отсюда

$$\theta_0 = (1 - p/p_0) / (1 + K_1 p - p/p_0). \quad (18.9)$$

Количество молекул на поверхности ( $N_{\text{адс}}$ ) с учетом полимолекулярной адсорбции равно:

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{моно}} (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i + \dots). \quad (18.10)$$

В этой формуле  $N_{\text{моно}}$  — максимальное заполнение монослоя. Коэффициент « $i$ » перед  $\theta_i$  в сумме в выражении (18.10) возникает из-за присутствия  $i$  молекул в  $i$ -м кластере. При этом сумма в (18.10) равна:

$$\sum_i i\theta_i = K_1 p \theta_0 \sum_i i(p/p_0)^{i-1}.$$

Величина  $\sum_i i(p/p_0)^{i-1}$  представляет собой производную ряда  $\sum_i (p/p_0)^i$  по  $(p/p_{\text{нас}})$ . Следовательно,

$$\sum_i (p/p_{\text{нас}})^i = 1 / (1 - p/p_{\text{нас}})^2.$$

Итак,

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{моно}} K_1 p \theta_0 / (1 - p/p_0)^2. \quad (18.11)$$

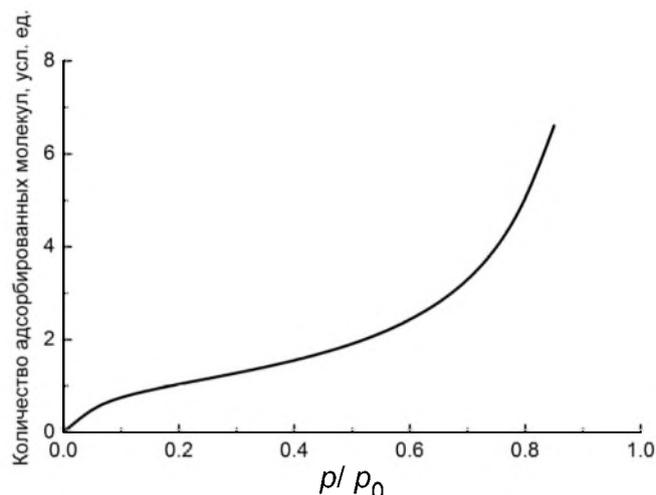
Подставляя в (18.11) выражение для  $\theta_0$  из (18.9), находим:

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{моно}} K_1 p / [(1 - p/p_0) \cdot (1 + K_1 p - p/p_0)].$$

Величину  $K_1 p_{\text{нас}}$  обычно обозначают через  $C$ . Как правило,  $C \gg 1$ . Тогда:

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{моно}} C(p/p_0) / \{(1 - p/p_0) \cdot [1 + (C - 1)(p/p_0)]\}. \quad (18.12)$$

Уравнение (18.12) называется уравнением **Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ)**. Пример изотермы адсорбции, рассчитанной по уравнению (18.12), приведен на рисунке 18.3.



**Рис. 18.3**

*Типичный вид изотермы адсорбции по БЭТ*

Из (18.12) легко получить формулу, удобную для построения экспериментальных данных в виде линейных анаморфоз:

$$(p/p_0)/[N_{\text{адс}}(1 - p/p_0)] = 1/(N_{\text{моно}}C) + (C - 1)(p/p_0)/(N_{\text{моно}}C).$$

Обработка экспериментальных данных по величине адсорбции в зависимости от давления в координатах  $(p/p_0)/[N_{\text{адс}}(1 - p/p_0)] - (p/p_0)$  позволяет получить значения для  $N_{\text{моно}}$  и  $C$ . Величина  $N_{\text{моно}}$  характеризует число мест адсорбции на поверхности.

Уравнения БЭТ используют при определении величин поверхности, так как, зная  $N_{\text{моно}}$  и площадь, занимаемую одной молекулой, можно определить поверхность единицы массы пористого образца.

## 18.5. УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ ГИББСА

Адсорбция на поверхности влияет на величину коэффициента поверхностного натяжения. Поэтому, зная зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации, также можно судить о величине адсорбции. Эта связь устанавливается с помощью уравнения адсорбции Гиббса. Его можно получить с помощью аналога уравнения Гиббса — Дюгема в применении к поверхностным процессам.

Уравнение Гиббса — Дюгема ранее было выведено исходя из однородности функции Гиббса для системы, содержащей несколько компонентов. В случае поверхностных фаз необходимо учесть поверхностную энергию. В этом случае величина  $U^{\bar{S}}$  будет иметь вид:

$$U^{\bar{S}} = TS^{\bar{S}} + \sigma\bar{S} + \sum_i n_i^{\bar{S}} \mu_i^{\bar{S}}. \quad (18.13)$$

Для получения аналога уравнения Гиббса — Дюгема достаточно рассмотреть полный дифференциал уравнения (18.13):

$$dU^{\tilde{S}} = TdS^{\tilde{S}} + \sigma d\tilde{S} + \sum_i \mu_i^{\tilde{S}} dn_i^{\tilde{S}} + S^{\tilde{S}} dT + \tilde{S} d\sigma + \sum_i n_i^{\tilde{S}} d\mu_i^{\tilde{S}}.$$

Учитывая, что

$$dU^{\tilde{S}} = TdS^{\tilde{S}} + \sigma d\tilde{S} + \sum_i \mu_i^{\tilde{S}} dn_i^{\tilde{S}},$$

находим:

$$S^{\tilde{S}} dT + \tilde{S} d\sigma + \sum_i n_i^{\tilde{S}} d\mu_i^{\tilde{S}} = 0.$$

Обычно процессы исследуют при  $T = \text{const}$ . Тогда последнее уравнение переходит в уравнение

$$\tilde{S} d\sigma + \sum_i n_i^{\tilde{S}} d\mu_i^{\tilde{S}} = 0 \quad (18.14)$$

или

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i^{\tilde{S}} = 0, \quad (18.15)$$

где

$$\Gamma_i = n_i^{\tilde{S}} / \tilde{S} \quad (18.16)$$

представляет собой избыток  $i$ -го вещества в поверхностном слое (поверхностную концентрацию адсорбированного вещества по Гиббсу).

В случае двухкомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1^{\tilde{S}} - \Gamma_2 d\mu_2^{\tilde{S}}. \quad (18.17)$$

Если  $\Gamma_1$  характеризует растворитель, а  $\Gamma_2$  — растворенное вещество, то, выбирая границу раздела так, чтобы  $\Gamma_1 = 0$ , получаем:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2^{\tilde{S}}.$$

Величина  $\Gamma_2$  представляет собой избыток количества растворенного компонента в объеме, включающем поверхность, по сравнению с объемом, содержащим столько же молей растворителя. Если  $T$  и  $p$  постоянны, то  $\Gamma_2$  зависит только от концентрации растворенного вещества. В этом случае

$$d\mu_2^{\tilde{S}} = d\mu_2(\text{в объеме}) = RT d \ln a_2.$$

Таким образом, величина адсорбции по Гиббсу равна:

$$\Gamma_2 = \frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2}.$$

Если концентрация растворенного вещества невелика, то  $a_2 \approx C_2$  и, заменяя обозначение  $C_2$  на  $C$ , находим:

$$\Gamma_2 = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

где  $C$  — концентрация растворенного вещества.

При  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$  вещества называют поверхностно-активными (ПАВ), а при  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$  — поверхностно-инактивными. Для ПАВ  $\Gamma_2 > 0$  и, следовательно, ПАВ накапливаются в поверхностном слое.

# Часть третья

## Термодинамика неравновесных процессов

### ГЛАВА 19

## ОПИСАНИЕ СИСТЕМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

### 19.1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Излагаемый ниже материал не рассматривает атомно-молекулярную структуру обсуждаемых объектов и поэтому может опираться на рассмотренные выше два «начала» — постулата классической термодинамики.

Непосредственное применение второго начала классической термодинамики к открытым системам, которые способны обмениваться с окружающей средой как веществом, так и энергией и в которых протекают неравновесные (т. е. термодинамически необратимые) процессы, невозможно. Поэтому термодинамика неравновесных процессов базируется, как и классическая «равновесная» термодинамика, на нескольких основных положениях, которые являются дополнительными к рассмотренным выше постулатам классической термодинамики. В отличие от постулатов классической термодинамики, многие из таких положений термодинамики неравновесных процессов могут быть математически обоснованы рассмотрением, например, временной иерархии происходящих процессов и т. п.

Для последующего рассмотрения основными из положений, дополняющих постулаты классической термодинамики, являются следующие:

- возможность разбиения процессов, происходящих в системе, на **внешние** (контролируемые внешними к системе силами) и **внутренние** («самопроизвольные»). Следствием этого разбиения оказывается возможность отдельно рассматривать в общем изменении энтропии системы изменения, связанные с действием внешних и внутренних термодинамических сил и процессов. Соответственно, термодинамика неравновесных процессов оперирует понятиями

- «внешних» и «внутренних» параметров, значения которых определяются внешними и внутренними процессами;
- возможность сопряжения (взаимовлияния) различных термодинамических процессов, «самопроизвольно» и одновременно протекающих внутри системы;
  - принципиальная важность понятия устойчивости неравновесного состояния системы.

Эволюция термодинамически неравновесных систем (в том числе систем со сложными химическими превращениями, включая каталитические и биологические) сопровождается соответствующими изменениями значений\* термодинамических параметров всей системы или ее частей. Таким образом, для неравновесных (как открытых, так и закрытых, замкнутых) систем характерны неравновесные состояния, параметры и свойства которых, вообще говоря, являются функциями времени. Например, в случае изотропности системы по температуре  $T$  и давлению  $p$  функция Гиббса  $G$  всей системы может являться функцией не только параметров  $T$  и  $p$ , но и времени  $t$ :

$$G = G(T, p, t) = U(T, p, t) + p(t)V(T, p, t) - T(t)S(T, p, t) \equiv H(T, p, t) - T(t)S(T, p, t).$$

Единые значения  $T$  и  $p$  далеко не всегда могут характеризовать неравновесную систему в целом из-за возможной пространственной неоднородности системы. Поэтому в общем случае неравновесную систему необходимо характеризовать через локальные значения экстенсивных параметров, например функции Гиббса  $g(T, p, t, \vec{r}) \equiv g[T(\vec{r}, t), p(\vec{r}, t)]$ , отнесенные к единичной массе вещества системы. При этом

$$G(t) = \int_V g[T(\vec{r}, t), p(\vec{r}, t)] \rho(\vec{r}, t) dv,$$

где  $\rho(\vec{r}, t)$ ,  $T(\vec{r}, t)$ ,  $p(\vec{r}, t)$  — плотность, температура и давление вещества в данной точке  $\vec{r}$  системы в момент времени  $t$ , а интегрирование производится по всему объему  $V$  системы. Функция  $g(T, p, t, \vec{r})$  и ей подобные с математической точки зрения соответствуют плотности распределения интересующей нас величины по пространству.

Возможность разбиения термодинамических процессов, происходящих в системе, на внешние и внутренние основана на возможности существенного различия масштабов времен, которые характеризуют различные типы физических и физико-химических процессов. Поэтому при обсуждении неравновесных термодинамических процессов прежде всего устанавливают иерархию этих процессов на шкале времен.

Далее везде будет предполагаться, что неравновесность в системе существует только на макроскопическом уровне, в то время как на микроскопическом уровне происходят быстрые процессы термической релаксации («термализации») каждой микроскопической («физически малой») части системы к состоянию, термодинамически устойчивому для

этой физически малой части системы, причем эта релаксация происходит намного быстрее, чем другие обсуждаемые неравновесные процессы. Это соответствует так называемому **принципу локального равновесия**.

Под **физически малыми частями** системы с характерными размерами  $\lambda$  мы будем понимать такие ее части, внутри которых неоднородности макроскопических термодинамических параметров  $a_i$  малы по сравнению с величиной самих этих параметров. Поскольку существенное изменение параметра  $a_i$  по координате  $x$  происходит на расстоянии

$$L_i \sim a_i / \left( \frac{\partial a_i}{\partial x} \right),$$

то приведенное утверждение эквивалентно неравенству

$$v^{1/3} \ll \lambda \ll L_i.$$

Здесь  $v$  — объем, приходящийся на одну частицу (молекулу) вещества, а  $\partial a_i / \partial x$  — градиент параметра  $a_i$  по пространственной координате  $x$ .

Предполагаемая иерархия процессов по характерным временам обсуждаемых процессов означает, что характерное время  $\tau$  изменения анализируемых ниже термодинамических параметров в обсуждаемых физически малых частях системы намного больше времени  $\tau_\lambda$  процессов термической релаксации (термализации) молекул или их ассоциатов к тепловому равновесию в этих частях и одновременно намного меньше времени  $\tau_L$ , за которое устанавливается равновесие во всей системе в целом:

$$\tau_\lambda \ll \tau \ll \tau_L.$$

Для конденсированных фаз  $\tau_\lambda$  обычно не превышает  $10^{-8}$  с, что, с одной стороны, намного превышает характерные времена для периодов колебания атомов и молекул ( $\sim 10^{-12}$ – $10^{-13}$  с), а с другой — намного меньше характерных времен регистрируемых сложных химических превращений в химическом синтезе, катализе и т. п.

Очевидно, что в указанных приближениях даже в условиях пространственной неоднородности системы каждой ее физически малой части можно привести в соответствие локальные значения термодинамических параметров, например давления, температуры, концентрации и т. п. Это означает также, что в данных предположениях атомы, молекулы, свободные радикалы, ионы и т. п. мельчайшие носители свойств химических веществ в каждой физически малой части являются «**термализованными**», т. е. находятся в максвелл-больцмановском термическом равновесии с этой частью системы. Поэтому свойства рассматриваемого вещества можно описать **химическим потенциалом**  $\mu$ , соответствующим температуре и локальной концентрации вещества (веществ) в данной точке системы и являющимся интенсивной функцией.

В рамки приближений «локального равновесия» укладывается абсолютное большинство достаточно «вялотекущих» химических процессов за исключением, разве что, процессов между заведомо нетермализованными электронно- и колебательновозбужденными молекулами. Термодинамика неравновесных процессов в таких системах является особой областью химической и статистической физики.

Как и в предыдущих частях учебника, в данном разделе вещество рассматривается в основном как непрерывный объект. Поэтому мы не будем касаться проблем появления и эволюции спонтанных **флуктуаций**, возникающих на микроскопическом уровне вследствие атомно-молекулярной природы вещества и ограниченности числа частиц в конечном объеме. Явления, связанные с атомно-молекулярной природой вещества и учитывающие конечность числа частиц в локальных процессах, рассматриваются **статистической термодинамикой неравновесных процессов**, существенно выходящей за рамки данного курса.

При рассмотрении химических превращений мы будем различать **элементарные и составные (сложные) превращения**. Под элементарными химическими превращениями понимают превращения, протекающие через образование только одного **переходного состояния**. Переходное состояние не является термализованным, по крайней мере по координате реакции. Сложные превращения включают несколько элементарных превращений и образование промежуточных соединений — **интермедиатов**, которые мы далее будем всегда считать термализованными.

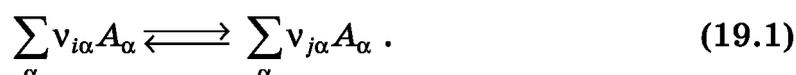
Особый класс составных превращений представляют **стехиометрические брутто-превращения**. Действительно, брутто-реакция может рассматриваться как стехиометрическая лишь в том случае, когда описание результирующих превращений достигается без привлечения интермедиатов этой брутто-реакции. Иными словами, концентрации всех интермедиатов при протекании стехиометрической брутто-реакции остаются неизменными. Это означает, что **стехиометрическая брутто-реакция всегда является стационарной по отношению к ее интермедиатам**. Далее для краткости уточнение «стехиометрическая» по отношению к брутто-реакции мы нередко будем опускать.

Существенно, что **стационарность** состояния химически реакционно-способной системы, как показывается в традиционных курсах химической кинетики, предполагает иерархию характерных времен разных превращений, — релаксация концентраций промежуточных веществ-интермедиатов химических превращений к этому состоянию происходит намного быстрее, чем изменение концентрации исходных реагентов. При этом концентрация реакционноспособных промежуточных продуктов-интермедиатов в данных системах может считаться «внутренним» параметром, в отличие от задаваемого извне внешнего параметра — существенно менее быстро меняющейся концентрации исходных реагентов

и конечных продуктов рассматриваемого стехиометрического брутто-превращения.

Для описания стехиометрических превращений в настоящей части учебника удобно использовать понятие **реакционной группы** — совокупности термализованных соединений (молекул), непосредственно участвующих в химических превращениях в качестве исходных реагентов или конечных продуктов. При этом каждому термализованному соединению  $A_\alpha$  мы будем приписывать греческий индекс  $\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, k$ ), а нумерацию реакционных групп будем осуществлять латинскими индексами  $i, j$  и т. д.

Поэтому ниже стехиометрические превращения обычно будут характеризоваться двумя индексами, например  $ij$ .<sup>\*</sup> Это подразумевает превращение реакционной группы  $i$  в реакционную группу  $j$ , в котором термализованные состояния  $A_\alpha$  задействованы со стехиометрическими коэффициентами  $v_{i\alpha}$  и  $v_{j\alpha}$ :



В соответствии с принципом детального равновесия классической термодинамики **любые химические превращения являются обратимыми**, т. е. любое превращение  $ij$  должно учитывать принципиальную возможность как прямого, так и обратного превращения. Для элементарных реакций эти прямые и обратные превращения проходят через идентичные переходные состояния.

Под **полной скоростью**  $v_{ij}$  химического превращения  $ij$  мы будем понимать, как это общепринято, скорость изменения характеризующей данное превращение **химической переменной** (глубины химического превращения)  $\xi_{ij}$ , т. е. выраженное в молях число актов **результатирующих превращений** данного типа в единицу времени и в единице объема:

$$v_{ij} = \frac{d\xi_{ij}}{dt} . \quad (19.2)$$

Химические превращения  $ij$  термализованных компонентов системы в реакционных группах характеризуются также изменением текущего значения функции Гиббса  $\Delta_r G_{ij}$  или значением **сродства**  $A_{rij}$ , однозначно (по определению) связанного с этим изменением:

$$A_{rij} \equiv -\Delta_r G_{ij} = -\frac{\partial G}{\partial \xi_{ij}} = \sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha} - \sum_{\alpha} v_{j\alpha} \mu_{\alpha} \quad (19.3)$$

(см. раздел 3.4). Здесь  $\mu_{\alpha}$  — текущее значение химического потенциала термализованного вещества  $A_{\alpha}$ ,  $G$  — функция Гиббса рассматриваемой системы в целом.

---

<sup>\*</sup> В простых случаях, когда это не может вызвать недоразумений, нумерацию превращений можно осуществлять и с помощью одного индекса, чем мы будем многократно пользоваться ниже.

Для удобства величину стехиометрически взвешенной суммы химических потенциалов компонентов реакционной группы  $\mu_i \equiv \sum_{\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha}$  мы будем называть **химическим потенциалом реакционной группы  $i$** . Поэтому

$$A_{rij} \equiv \mu_i - \mu_j. \quad (19.4)$$

В целях различения параметров элементарных и стехиометрических брутто-процессов индексацию реакционных групп, величину сродства и скорость таких брутто-процессов мы будем помечать обычно путем использования символа  $\Sigma$ :  $A_{\alpha\Sigma}$ ,  $\Sigma i$ ,  $\Sigma j$ ,  $A_{\Sigma}$ ,  $\nu_{\Sigma}$  и т. п.

Напомним (см. раздел 9.3), что в общем случае значение химического потенциала  $\mu_{\alpha}$  компонента  $A_{\alpha}$  в системах с любым фазовым состоянием по определению принято выражать через активность (для газофазной системы — фугитивность)  $a_{\alpha}$  вещества  $A_{\alpha}$ :

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln(a_{\alpha}). \quad (19.5)$$

Здесь  $\mu_{\alpha}^{\circ}$  — стандартное значение этого химического потенциала при заданной температуре  $T$  и обычно при единичном давлении вещества  $p_{\alpha} = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ , единичной мольной концентрации  $c_{\alpha}^{\circ} = 1 \text{ М}$  (1 моль/л) или же мольной доли  $x_{\alpha} = 1$ ;  $R$  — газовая постоянная. Значение активности принято выражать через мольную концентрацию  $C_{\alpha}$ , парциальное давление  $p_{\alpha}$  или же мольную долю  $x_{\alpha}$  вещества и соответствующий коэффициент активности:  $a_{\alpha} = \gamma_{\alpha} c_{\alpha} = \gamma'_{\alpha} p_{\alpha} = \gamma''_{\alpha} x_{\alpha}$ , где  $\gamma_{\alpha}$ ,  $\gamma'_{\alpha}$  и  $\gamma''_{\alpha}$  — коэффициенты летучести (фугитивности), причем в общем случае  $\gamma_{\alpha} \neq \gamma'_{\alpha} \neq \gamma''_{\alpha}$  и достаточно сложным образом зависят как от общего давления в системе, так и от его состава.

Для термодинамически идеальных систем — обычно разбавленных жидких или твердых растворов, а также газовых смесей с малым общим давлением коэффициенты активности равны единице. Поэтому для идеальных систем (при анализе всегда требуются соответствующие уточнения) уравнение (19.9) упрощается:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln c_{\alpha}, \quad (19.6)$$

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ'} + RT \ln p_{\alpha} \quad (19.7)$$

или же

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ''} + RT \ln x_{\alpha}. \quad (19.8)$$

Безусловно,  $\mu_{\alpha}^{\circ} \neq \mu_{\alpha}^{\circ'} \neq \mu_{\alpha}^{\circ''}$ .

Заметим, что в то время как в случае выражения (19.6) значение стандартного химического потенциала  $\mu_{\alpha}^{\circ}$  обычно соответствует концентрации  $c_{\alpha} = 1 \text{ М}$ , в случае выражения (19.8)  $\mu_{\alpha}^{\circ''}$  соответствует мольной доле  $x_{\alpha} = 1$ , т. е. чистому веществу  $A_{\alpha}$ .

Выражения (19.6)–(19.8) являются эквивалентными с термодинамической точки зрения. Однако для используемой ниже (см. разд. 19.3.1) термодинамической формы записи кинетических уравнений форма (19.6) обычно оказывается более удобной в связи с более простой корреляцией с классической кинетикой.

Стандартные значения  $\mu_\alpha^o$ ,  $\mu_\alpha^{\prime}$  и  $\mu_\alpha^{\circ}$  зависят от общего давления  $p$  в системе. В частности, для несжимаемого конденсированного вещества:

$$\mu_\alpha^o = \mu_\alpha^{oo} + V_\alpha (p - 1), \quad (19.9)$$

где  $\mu_\alpha^{oo}$  — стандартное значение химического потенциала чистого вещества при общем давлении  $p = 1$  бар,  $V_\alpha$  — мольный объем вещества.

В последние годы большое внимание уделяют «наносистемам», в которых вещество диспергировано до нанометровых размеров. В ситуации, когда свойства такого вещества еще не зависят от квантово-размерных эффектов, в первом приближении можно считать, что

$$\mu_\alpha^o(r) = \mu_\alpha^{oo} + V_\alpha (p + p_{\text{лапл}} - 1), \quad (19.10)$$

где  $p$  — давление в объеме системы вне частицы,  $p_{\text{лапл}}$  — лапласово давление внутри частицы, вызываемое силами поверхностного натяжения.

Для частиц сферической формы и радиуса  $r$   $p_{\text{лапл}} \approx \frac{2\sigma_\alpha}{r}$ , где  $\sigma_\alpha$  — поверхностное натяжение (удельная избыточная энергия) на границе раздела фаз дисперсная частица — непрерывная фаза, окружающая частицу (см. главу 17).

Химический потенциал вещества  $A_\alpha$ , адсорбированного на поверхности с образованием идеального «двумерного газа» (случай монослойной «ленгмюровской» адсорбции вещества), выражается подобно химическому потенциалу идеального раствора:

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^o + RT \ln \theta_\alpha, \quad (19.11)$$

где  $\theta_\alpha$  — эквивалентный мольной доле коэффициент (степень) заполнения центров адсорбции поверхности веществом  $A_\alpha$  ( $0 \leq \theta_\alpha \leq 1$ ),  $\mu_\alpha^o$  — стандартный химический потенциал этого вещества в адсорбированной форме, соответствующий  $\theta_\alpha = 1$ .

В случае неидеальной поверхности для адсорбированного вещества необходимо, как и в случае объемных систем, ввести коэффициент активности  $\gamma_\alpha$ . При этом

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^o + RT \ln(\gamma_\alpha \theta_\alpha). \quad (19.12)$$

Сходным образом можно определить и химический потенциал  $\mu_\square$  свободных (незаполненных) активных центров  $\square$  на поверхности:

$$\mu_\square = \mu_\square^o + RT \ln(\gamma_\square \theta_\square) \equiv \mu_\square^o + RT \ln[\gamma_\square (1 - \sum_\alpha \theta_\alpha)],$$

где принято во внимание, что  $\theta_{\square} + \sum_{\alpha} \theta_{\alpha} = 1$ , а стандартный потенциал  $\mu_{\alpha}$  отвечает химическому потенциалу центров на полностью свободной поверхности ( $\theta_{\square} = 1$  или  $\sum_{\alpha} \theta_{\alpha} = 0$ ).

В идеальном случае

$$\mu_{\square} = \mu_{\square} + RT \ln(1 - \sum_{\alpha} \theta_{\alpha}). \quad (19.13)$$

## 19.2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

### 19.2.1. Изменение энтропии открытой системы

Изменение энтропии открытой системы происходит либо за счет ее увеличения вследствие самопроизвольного протекания термодинамически необратимых процессов внутри (*internal* — англ.) самой системы ( $d_i S$ ), сопровождаемых ростом числа микросостояний системы, либо за счет процессов обмена системы веществом и энергией с внешней (*external* — англ.) средой ( $d_e S$ ). Для химически реакционноспособных систем изменение  $d_i S$  может быть вызвано, например, спонтанным протеканием реакций внутри системы, в то время как  $d_e S$  — подводом или отводом из системы теплоты и/или некоторых реагентов.

В рассматриваемом нами варианте термодинамики необратимых процессов в системах с локальным равновесием постулируют, что упомянутые составляющие  $d_i S$  и  $d_e S$  являются независимыми, а общее изменение энтропии открытой системы ( $dS$ ) равно их сумме:

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (19.14)$$

Протекание внутри системы только термодинамически обратимых изменений не сопровождается увеличением энтропии, и в таких случаях  $d_i S = 0$ . Во всех случаях наличия необратимых изменений  $d_i S > 0$ .

Очевидно, что для изолированных систем  $d_e S \equiv 0$  и выражение для  $dS$  сводится к неравенству

$$dS = d_i S \geq 0.$$

Это соответствует классической формулировке второго начала термодинамики для изолированных систем.

Если в общем случае в какой-либо части открытой системы с пространственной координатой  $\vec{r}$  одновременно протекают различные необратимые процессы с общей плотностью приращения энтропии  $d_i s(\vec{r}, t) > 0$  в данной точке пространства, приращение энтропии всей системы в целом за счет внутренних процессов выражается интегралом по объему

$$d_i S = \int_V \rho(\vec{r}, t) d_i s(\vec{r}, t) dv > 0.$$

Поскольку соотношение (19.14) обязано выполняться в любой момент времени, одновременно выполняется и соотношение

$$dS/dt = d_i S/dt + d_e S/dt.$$

Это означает, что скорость общего изменения энтропии системы  $dS/dt$  равна сумме скорости возникновения («производства») энтропии внутри самой системы ( $d_i S/dt$ ) и скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой ( $d_e S/dt$ ).

Скорость производства энтропии нередко обозначают отдельным символом  $\sigma$ :

$$\sigma \equiv d_i S/dt.$$

Наряду со скоростью производства энтропии далее мы будем использовать также однозначно связанную с ней величину  $P$  скорости диссипации (рассеяния) энергии в виде теплоты. Для системы, описываемой изотропной по объему температурой  $T$ ,

$$P = T d_i S/dt \equiv T\sigma. \quad (19.15)$$

Очевидно, что при наличии в системе внутренних необратимых процессов  $\sigma > 0$  и  $P > 0$ .

В отличие от  $d_i S$ , значение  $d_e S$  может иметь любой знак. При этом положительное значение величины  $d_e S/dt$  отвечает увеличению энтропии системы в результате обмена веществом и/или энергией с внешней средой. Отрицательное значение величины  $d_e S/dt$  соответствует ситуации, когда отток положительной энтропии от системы во внешнюю среду (например, за счет оттока из системы теплоты или части вещества) превышает приток положительной энтропии в систему извне.

Разбиение величины изменения энтропии открытой системы на две составляющие,  $d_i S$  и  $d_e S$ , обнаруживает принципиальные различия в термодинамических свойствах открытых и изолированных систем.

Действительно, поскольку значение величины  $d_e S/dt$  за счет процессов обмена с внешней средой может быть как положительным, так и отрицательным, то, несмотря на выполнения неравенства  $d_i S/dt > 0$ , общая энтропия открытой системы может как возрастать, так и убывать. Это видно из того, что возможны следующие ситуации с общим изменением энтропии системы:

$$dS/dt > 0, \text{ если } d_e S/dt > 0 \text{ или } d_e S/dt < 0, \text{ но } |d_e S/dt| < d_i S/dt;$$

$$dS/dt < 0, \text{ если } d_e S/dt < 0 \text{ и } |d_e S/dt| > d_i S/dt;$$

$$dS/dt = 0, \text{ если } d_e S/dt \text{ и } |d_e S/dt| = d_i S/dt.$$

Последний случай соответствует, при постоянных внешних условиях, установлению в системе стационарного состояния, при котором изменения во времени значения внутренних термодинамических параметров не происходит. В таком стационарном состоянии производство эн-

тропии в системе  $d_i S/dt$  компенсируется оттоком энтропии во внешнюю среду, так что общее изменение энтропии системы равно нулю:

$$dS = d_i S + d_e S = 0;$$

$$dS/dt = d_i S/dt + d_e S/dt = 0.$$

Вывод о возможности уменьшения общей энтропии открытой системы даже при наличии в ней необратимых процессов (т. е. при  $d_i S/dt > 0$ ) важен с общеметодологической точки зрения анализа сложных систем. Так, например, он легко разрешает внешнее противоречие между фактом существования и развития живых организмов и строгой необходимостью выполнения второго начала классической термодинамики.

Действительно, развитие живых организмов с очевидностью сопровождается упорядочением вещества, из которого строится организм. С точки зрения классической термодинамики это выглядит как самопроизвольное уменьшение энтропии живых систем и, конечно, явно противоречит второму началу термодинамики. Однако данное противоречие оказывается кажущимся, поскольку увеличение энтропии определяет направление самопроизвольных процессов только для изолированных систем, но не открытых, какими являются живые организмы. В реальных условиях уменьшение общей энтропии организмов при их развитии осуществляется при условии:

$$d_e S/dt < 0, |d_e S/dt| \geq d_i S/dt$$

за счет того, что во внешней среде идут сопряженные процессы с увеличением энтропии этой среды.

Действительно, общий цикл обмена веществом и энергией для большинства нефотосинтезирующих живых организмов можно упрощенно представить как предшествующее этому циклу и инициирующее его образование сложных энергонасыщенных молекул типа углеводов из  $\text{CO}_2$  и воды (с одновременным выделением свободного молекулярного кислорода) в ходе фотосинтеза растений с последующей деградацией продуктов фотосинтеза вновь до  $\text{CO}_2$  и воды, например в процессах дыхания (окисления углеводов молекулярным кислородом) в рассматриваемом организме (см. рис. 19.1).

При этом привнесение отрицательной энтропии происходит только в момент образования нетермализованных электронно-возбужденных молекул хлорофилла в фотосинтезирующем организме за счет поглощения этими молекулами носителей «свободной энергии» — квантов солнечного света, что обеспечивает возможность протекания первичных реакций фотосинтеза с образованием сверхравновесного количества энергонасыщенных, т. е. с большим значением  $\mu_\alpha$ , веществ (см. соотношение (19.12)). Все происходящие далее биохимические процессы в живых организмах являются самопроизвольными, носят необратимый характер и всегда сопровождаются увеличением энтропии.

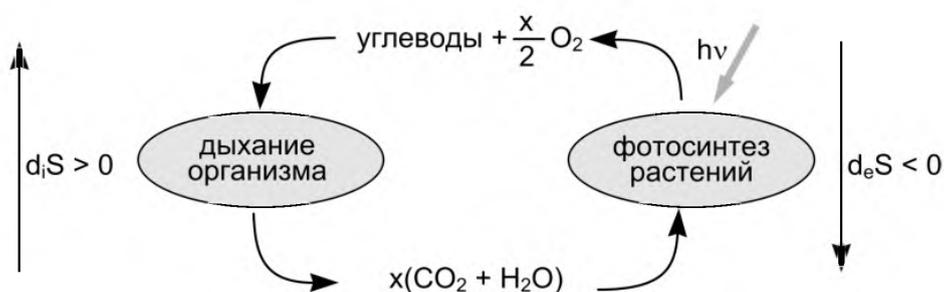


Рис. 19.1

Упрощенная схема изменения энтропии при функционировании нефотосинтезирующего живого организма (слева), жизнедеятельность которого обеспечивается окислением продуктов фотосинтеза растений (справа);  $h\nu$  — кванты света, инициирующие фотосинтетические процессы с уменьшением энтропии исходных субстратов фотосинтеза

Отметим, однако, что уменьшение энтропии в живом организме за счет первичных актов фотосинтеза с избытком компенсируется увеличением энтропии в процессах генерации световых квантов в ходе термоядерных реакций на Солнце. Таким образом, выполнение второго начала термодинамики обеспечивается и для явления жизни, однако при этом в качестве единой системы необходимо рассматривать всю Солнечную систему в целом.

Уменьшение энтропии живых систем в ходе усвоения (ассимиляции) энергонасыщенных пищевых веществ и/или энергии солнечного света одновременно сопровождается увеличением потенциала Гиббса  $G$  этих систем. При этом приток «отрицательной» энтропии извне используется не только на увеличение организованности живых структур и одновременную потерю статистической «организованности» ассимилируемых пищевых веществ. Как будет видно далее, основой жизнедеятельности организмов является на самом деле динамическая диссипация энергии при деградации пищевых веществ, обеспечивающая высвобождение необходимой организму «свободной энергии».

В абиогенных химически реакционноспособных системах уменьшения энтропии можно достичь, например, за счет генерации внутри системы энергонасыщенных молекул электролизом (за счет «свободной энергии» электричества) или светом (фотолизом), а также достаточно интенсивным обменом с внешней средой веществом или теплотой.

### 19.2.2. Неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением.

Значение величины  $d_i S$  для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений

Простейший случай реальных неравновесных систем представляют неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением. Примерами таких систем являются открытые или закрытые (замкнутые) системы, где протекают неинтенсивные («вялые») химические превращения, в которых молекулы исходных реагентов

тов, продуктов и промежуточных соединений — интермедиатов — могут рассматриваться в качестве термализованных.

Найдем  $d_i S$  в таких открытых системах при наличии процессов, приводящих к изменению химического состава системы, в условиях, когда внутри открытой системы достигнуты изотропность и равновесие в отношении распределения температуры и давления (но не химического состава системы) и процессы обмена со средой протекают равновесно. Общее изменение энтропии такой системы, как было постулировано, описывается выражением

$$dS = d_i S + d_e S.$$

В условиях замкнутости системы (т. е. при отсутствии обмена веществом)  $d_e S$  описывает изменение энтропии открытой системы в результате ее теплообмена с окружающей средой, т. е.  $d_e S = \delta Q/T$ , где  $\delta Q$  — количество теплоты, переданной обсуждаемой системе. При этом:

$$d_i S = dS - d_e S = dS - \delta Q/T. \quad (19.16)$$

Величина  $d_i S$  соответствует самопроизвольному росту энтропии внутри системы за счет химических превращений веществ, находившихся исходно в неравновесном состоянии, и возможному совершению при этом работы.

Будем полагать, что система совершает только механическую работу расширения  $\delta W = pdV$ , где  $p$  — давление в системе,  $dV$  — изменение объема системы при расширении. В этом случае согласно первому началу термодинамики переданная системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы  $dU$  и работу расширения  $\delta W$ :

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV. \quad (19.17)$$

Подставляя соотношение (19.17) в выражение (19.16), получаем:

$$d_i S = (1/T)(TdS - dU - pdV). \quad (19.18)$$

При фиксированных температуре и давлении это соответствует:

$$d_i S = -(1/T)d(U + pV - TS).$$

Выражение в скобках эквивалентно определению функции Гиббса  $G$  системы:

$$G = U - TS + pV.$$

Отметим, что дифференциалы в выражении (19.18) записаны не через дифференциалы стандартных для функции  $G$  переменных  $p$  и  $T$ , как это делают при рассмотрении термодинамического равновесия.

Следовательно, при фиксированной температуре и давлении:

$$d(U + pV - TS) = dG$$

и

$$d_i S = -dG/T > 0. \quad (19.19)$$

Выражение (19.19) остается в силе и в случае открытости системы, т. е. возможности дополнительного изменения ее потенциала Гиббса за счет притока или оттока вещества. Поэтому скорость производства

энтропии за счет протекания внутренних необратимых процессов в изотермической системе описывается выражением

$$\sigma \equiv d_i S/dt = -(1/T)(dG/dt) > 0, \quad (19.20)$$

или, что то же,

$$P \equiv T\sigma = -\frac{dG}{dt} > 0.$$

Одновременно отсюда следует, что

$$dG/dt < 0,$$

т. е. при спонтанной эволюции системы, как и следовало ожидать, происходит уменьшение ее потенциала Гиббса,  $dG < 0$ .

Таким образом, скорость производства энтропии и диссипации энергии в открытой системе при постоянных температуре и давлении пропорциональна скорости уменьшения ее функции Гиббса вследствие протекания в системе самопроизвольных процессов.

В связи с тем, что спонтанная эволюция приводит к монотонному уменьшению функции Гиббса  $G$ , функцию  $G$  иногда называют диссипативной функцией системы при фиксированных  $p$  и  $T$ . Условие достижения минимума этой функции  $dG/dt = 0$  соответствует условию установления полного термодинамического равновесия.

Несложно показать, что аналогичными свойствами диссипативности при, например, фиксированных объеме и температуре системы обладает функция Гельмгольца  $A$ , а при фиксированном давлении и отсутствии обмена теплотой с окружающей средой — энтальпия  $H$ , и т. д.

В случае неизотропности системы по температуре и давлению полученные выражения соответствуют процессам в элементарном объеме, т. е. изменению плотности распределения соответствующих величин. Поэтому для нахождения общих по системе скорости производства энтропии и диссипации энергии следует использовать процедуру интегрирования по объему.

### 19.2.3. Поток термодинамических параметров и термодинамические силы

Значение энтропии системы с локальным равновесием всегда описывается определенным набором внутренних макроскопических термодинамических параметров  $a_i (i = 1, 2, \dots, n)$ , значения которых могут изменяться в ходе самопроизвольной эволюции системы. В общем случае взаимосвязь отнесенной на единичный объем локальной скорости производства энтропии в системе за счет внутренних превращений и эволюция значений этих параметров может быть найдена из соотношения

$$\sigma = \frac{d_i(\rho s)}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt},$$

где  $s$  — локальная энтропия, отнесенная к единице массы вещества системы (плотность распределения энтропии),  $\rho$  — плотность вещества в данной точке системы,  $a_i$  — локальное значение макроскопического термодинамического параметра  $a_i$ .

Производную по времени, то есть скорость изменения величины параметра  $a_i$

$$\frac{da_i}{dt} \equiv J_i, \quad (19.21)$$

называют потоком термодинамического параметра  $a_i$  (процесса, характеризующегося параметрами  $a_i$ ), а величину

$$T \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \equiv X_i \quad (19.22)$$

— термодинамической силой, сопряженной этому потоку и параметру  $a_i$ ; здесь  $T$  — значение температуры в анализируемой точке. В зависимости от природы параметра  $a_i$  величины  $X_i$  и  $J_i$  могут быть как скалярными, так и векторными, а в случае анизотропных твердых тел — даже тензорами (т. е. двумерными матрицами).

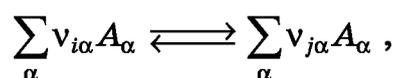
Если  $P = T\sigma$  — локальная скорость диссипации энергии (отнесенная на единичный объем), то, очевидно,

$$P = T\sigma = \sum_{i=1}^n X_i J_i > 0. \quad (19.23)$$

При этом полное значение скорости диссипации энергии системой равно интегралу данного выражения по объему системы.

Понятие термодинамической силы (средства)  $X_i$  эквивалентно понятию движущей силы конкретного необратимого процесса и поэтому является центральным для термодинамики неравновесных процессов. В случае пространственной неоднородности системы термодинамические силы возникают как следствие ее неизотропности, например, по температуре, концентрации, давлению и т. п. В пространственно изотропной по температуре и давлению системе причиной возникновения термодинамических сил, приводящих к уменьшению функции Гиббса системы ( $dG < 0$ ) и увеличению ее энтропии за счет протекания необратимых внутренних процессов ( $d_i S > 0$ ), может быть исходная фазовая или химическая неравновесность системы: самопроизвольное протекание фазовых переходов и химических превращений приводит к изменению фазового или химического состава системы и может сопровождаться совершением работы.

Пусть в системе протекает единственное стехиометрическое элементарное или брутто-химическое превращение  $ij$ , описываемое реакцией между термализованными веществами-реагентами  $A_\alpha$ ,



и характеризуемое текущими значениями сродства  $A_{rij}$  и скорости  $v_{ij}$ . При этом выражение (19.20) в соответствии с соотношениями (19.2) и (19.3) преобразуется до вида

$$d_r S/dt = -\left(\frac{1}{T}\right) \left(\frac{dG}{dt}\right) = \left(\frac{1}{T}\right) \left(-\frac{\partial G}{\partial \xi_{ij}} \cdot \frac{\partial \xi_{ij}}{\partial t}\right) = (1/T)A_{rij}v_{ij} > 0. \quad (19.24)$$

Таким образом, скорость производства энтропии в стехиометрическом химическом процессе пропорциональна произведению значений движущей силы процесса (химического сродства реакций) и скорости реакции. Одновременно это означает, что скорость самопроизвольного химического превращения имеет тот же знак, что и сродство для рассматриваемого превращения.

Одновременно очевидно, что скорость элементарного процесса  $ij$  является, по определению, потоком параметра «химическая переменная  $\xi_{ij}$ »:

$$v_{ij} \equiv \frac{d\xi_{ij}}{dt} = J_{ij}, \quad (19.25)$$

а текущее значение сродства  $A_{rij} = -\Delta_r G_{ij}$  для этого процесса — соответствующей термодинамической силой:

$$A_{rij} = X_{ij}. \quad (19.26)$$

Неравенство (19.24) является обязательным для всех самопроизвольно протекающих термически инициированных элементарных химических процессов и свидетельствует о том, что направление самопроизвольного протекания элементарного химического превращения совпадает со знаком текущего значения сродства для этого превращения.

Очевидно, что при протекании в системе одновременно нескольких элементарных превращений

$$d_r S/dt = \frac{1}{2T} \sum_i \sum_j A_{rij} v_{ij} > 0, \quad (19.27)$$

где суммирование ведется по всем реакционным группам  $i, j$ . Коэффициент  $1/2$  использован во избежание повторного учета происходящих реакций при суммировании по двум индексам.

#### 19.2.4. Термодинамическое сопряжение процессов

Пусть в системе одновременно протекают две стехиометрические брутто-реакции, реализуемые за счет некоторой совокупности элементарных химических реакций. Обозначим эти брутто-реакции индексами  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$ . Очевидно, что при условии стехиометричности брутто-превращений выражение для  $d_r S/dt$  можно записать без привлечения к рассмотрению элементарных реакций:

$$\frac{d_r S}{dt} = \frac{1}{T} (A_{r\Sigma 1} v_{\Sigma 1} + A_{r\Sigma 2} v_{\Sigma 2}) > 0. \quad (19.28)$$

При этом необходимое из законов термодинамики неравенство (19.28) может выполняться не только при

$$A_{r\Sigma_1} \nu_{\Sigma_1} > 0 \text{ и } A_{r\Sigma_2} \nu_{\Sigma_2} > 0,$$

но и, вообще говоря, при

$$A_{r\Sigma_1} \nu_{\Sigma_1} > 0, \text{ но } A_{r\Sigma_2} \nu_{\Sigma_2} < 0.$$

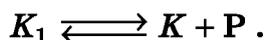
Последнее неравенство противоречит условию самопроизвольности протекания брутто-процесса  $\Sigma_2$ . Поэтому в рассматриваемом случае обе брутто-реакции обязаны быть **взаимозависимыми**, т. е. **сопряженными**. При этом первую реакцию, способную в соответствии с требованиями термодинамики протекать самопроизвольно, называют **сопрягающей**, а вторую — **сопряженной** к первой. В главе 20 показано, что сопряжение реакций возникает обычно в ситуации, когда брутто-процессы состоят из набора элементарных стадий с общими для брутто-реакций интермедиями, не входящими непосредственно в запись стехиометрических брутто-превращений.

Именно термодинамическое сопряжение двух процессов позволяет сопряженной реакции протекать, в принципе, даже в таком направлении, когда описывающие эту реакцию величины  $A_{r\Sigma_2}$  и  $\nu_{\Sigma_2}$  обладают разными знаками, т. е. когда осуществление брутто-реакции  $\Sigma_2$  формально приводит к уменьшению энтропии.

Типичными примерами сопрягающей и сопряженной реакций являются соответственно реакция, катализируемая некоторым катализатором, и замкнутая цепь химических превращений активного центра собственно катализатора в ходе его промежуточных химических взаимодействий с реагентами. Простейшую совокупность таких реакций для катализируемой брутто-реакции



можно изобразить схемой Михаэлиса\* — Ментен\*\*:

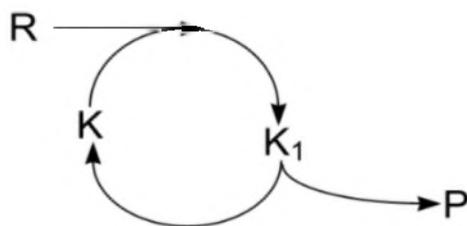


Здесь  $R$  и  $P$  — исходный реагент и продукт каталитической реакции, а  $K$  и  $K_1$  — соответственно, «свободная» форма активного центра катализатора и его комплекс с реагентом, «**каталитический интермедиат**». Обе формы активного центра —  $K$  и  $K_1$  — являются интермедиатами по отношению к катализируемой стехиометрической брутто-реакции.

Циклические превращения катализатора можно представить наглядной графической иллюстрацией:

\* *Леонор Михаэлис (Leonor Michaelis) (1875–1949)* — выдающийся немецкий биохимик и химик-органик, заложивший основы кинетики ферментативных процессов.

\*\* *Мод Леонора Мёнтен (Mode Leonora Menten) (1879–1960)* — канадский врач и биохимик, с 1912 года была аспирантом Л. Михаэлиса в Берлинском университете.



При этом сопрягающей реакцией является непосредственно катализируемая реакция (19.29) со сродством  $A_{r,\Sigma_1} = \mu_R - \mu_P$ , а сопряженной — циклические превращения (19.30) с участием активного центра катализатора. Сопряжение упомянутых реакций происходит за счет наличия у них общих интермедиатов  $K$  и  $K_1$ . В данном конкретном случае в силу цикличности каталитических превращений результирующее сродство этих превращений  $A_{r,\Sigma_2} = 0$ . Очевидно, что каталитическая реакция осуществляется (можно зафиксировать ее протекание) только при  $A_{r,\Sigma_1} \neq 0$ .

Реальные каталитические процессы описываются схемами, намного более сложными, чем последовательность реакций (19.30) (см. главу 22). Еще более сложным примером сопряжения химических систем является жизнедеятельность живых организмов за счет реакций клеточного метаболизма.

Когда в системе с двумя стехиометрическими брутто-реакциями протекание сопряженной реакции  $\Sigma_2$  уменьшает энтропию, условие (19.28) определяет верхний допустимый предел скорости сопряженной реакции:

$$|v_{\Sigma_2}| \leq A_{r,\Sigma_1} v_{\Sigma_1} / |A_{r,\Sigma_2}|.$$

Это позволяет связать чисто термодинамический параметр сопряженного процесса — его химическое сродство — с важнейшей кинетической характеристикой процесса — скоростью реакции. При этом величину отношения  $|v_{\Sigma_2} A_{r,\Sigma_2} / v_{\Sigma_1} A_{r,\Sigma_1}|$  можно рассматривать как энергетическую эффективность сопряжения, которая показывает, какая доля изменения функции Гиббса в сопрягающей реакции «передается» в термодинамически запрещенную сопряженную.

Термодинамическое сопряжение возможно не только для химических реакций, но и для других термодинамических процессов, например переноса вещества, теплоты, электричества и т. п. Наличие верхнего допустимого предела энергетической эффективности сопряжения не является, естественно, свидетельством того, что сопряжение в системе реально имеет место. Как уже отмечалось, необходимым условием сопряжения химических брутто-реакций является наличие как минимум одного общего промежуточного компонента (интермедиата) в этих реакциях. Нахождение истинной величины сопряжения — отдельная и обычно очень конкретная задача (см. разд. 20.3).

В биологии термодинамическое сопряжение необходимо для обеспечения возможности использования живыми организмами энергии, выделяемой в реакциях клеточного метаболизма. Необратимые химические процессы в клетке вызывают деградацию свободной энергии системы в теплоту и приводят к необратимой диссипации (рассеянию) энер-

гии. Однако сопряжение таких химических процессов с термодинамически разрешенными реакциями ассимиляции пищевых веществ компенсирует эти потери энергии. Тем самым обеспечивается возможность развития или жизнедеятельности клетки и запасаения энергии, выделенной в ходе самопроизвольных метаболических реакций, в форме химических связей сложных биологических соединений и клеточных структур живого организма. При этом скорость общего производства энтропии  $d_i S/dt$  для сопряженных метаболических процессов внутри клетки всегда остается положительной.

### 19.3. ПОТОКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИЛЫ В ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СИСТЕМАХ

Типичным представителем неравновесной пространственно однородной системы является изотропная система с протекающей в ней химической реакцией. Использование приемов неравновесной термодинамики для химически реакционноспособных систем имеет свои особенности, поскольку, в отличие от процессов, например, тепло- и массопереноса, характеризующихся обычно непрерывным изменением температуры и концентраций (см. разд. 19.5), химические превращения эквивалентны переходам между дискретными состояниями, которым отвечают определенные реакционные группы.

В случае протекания стехиометрической реакции  $ij$  в качестве описывающего ее термодинамического параметра обычно используют химическую переменную  $\xi_{ij}$ . При этом

$$J_{\xi_{ij}} = \frac{d\xi_{ij}}{dt} \equiv v_{ij}$$

и, как было показано в разделе 19.2.3,

$$X_{\xi_{ij}} = T \frac{\partial(\rho s)}{\partial \xi_{ij}} = -\Delta_r G_{ij} = A_{rij}.$$

Таким образом, для стехиометрических химических превращений термодинамическому потоку параметра  $\xi_{ij}$  соответствует скорость этой реакции  $v_{ij}$ , а термодинамической силе, сопряженной этому потоку, — текущее значение сродства  $A_{rij}$  реакции.

Ниже скорость химической реакции мы будем обычно относить, как это принято в химической кинетике, к числу актов превращений в единице объема; переход, при необходимости, к параметрам, характеризующим всю систему в целом, не составляет при этом никакого труда.

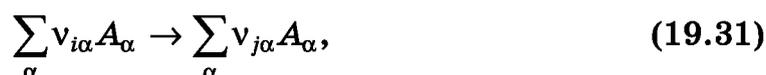
#### 19.3.1. «Термодинамическая» форма записи кинетических уравнений

Выше показано, что в химически реакционноспособных системах термодинамические потоки параметров, описывающих химические превращения, непосредственно связаны со скоростью химических реакций.

Взаимосвязь между скоростью химической реакции и физико-химическими параметрами системы (концентрацией реагентов, температурой и т. п.) является предметом специального раздела физической химии — химической кинетики.

Традиционно в химической кинетике главными параметрами являются константы скорости реакций и концентрации реагентов. Для термодинамического анализа наиболее эффективными оказываются параметры типа химического потенциала. Поэтому для рассмотрения химических превращений в термодинамике неравновесных процессов предпочтительна «термодинамическая» форма записи кинетических уравнений. Ниже приведены основные элементы использования этой записи.

Рассмотрим термически инициированную (спонтанно протекающую) элементарную химическую реакцию  $ij$  в направлении «слева направо»:



где  $A_{\alpha}$  — компоненты реакции с концентрацией  $c_{\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, k$ ), а  $\nu_{i\alpha}$  — стехиометрический коэффициент, с которыми этой компоненты входят в реакционную группу  $i$ .

В химической кинетике скорость  $\vec{v}_{ij}$  рассматриваемой реакции, т. е. число актов превращений реакционной группы  $i$  в реакционную группу  $j$  по реакции (19.31) «слева направо» в единице объема в единицу времени при протекании реакции при заданных температуре и давлении, и описывают «законом действующих масс»

$$\vec{v}_{ij} = \vec{k}_{ij} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{\nu_{i\alpha}}, \quad (19.32)$$

где  $\vec{k}_{ij}$  — константа скорости реакции превращения  $i$  в  $j$ . Предполагается, что при этом сохраняется максвелл-больцмановское распределение в заселенности энергетических уровней исходных (реактантов) и существует только одно нетермализованное переходное состояние.

Как было отмечено в разделе 19.1, в общем случае

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln(\gamma_{\alpha} c_{\alpha}),$$

где  $\gamma_{\alpha}$  — коэффициент активности вещества  $A_{\alpha}$ . Поэтому

$$c_{\alpha} = \frac{1}{\gamma_{\alpha}} \exp\left(\frac{\mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^{\circ}}{RT}\right),$$

и выражение для скорости элементарной химической реакции любого порядка можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \bar{v}_{ij} &= \bar{k}_{ij} \frac{1}{\prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}} \exp \left\{ \frac{\sum_{\alpha} v_{i\alpha} (\mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^{\circ})}{RT} \right\} = \\ &= \left\{ \bar{k}_{ij} \frac{1}{\prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}} \exp \left( -\frac{\mu_i^{\circ}}{RT} \right) \right\} \exp \left( \frac{\mu_i}{RT} \right) \end{aligned} \quad (19.33)$$

Здесь  $\mu_i^{\circ} \equiv \sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}^{\circ}$  и  $\mu_i \equiv \sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}$  соответствуют стандартному и текущему значениям «химического потенциала» реакционной группы  $i$  в целом.

Введем обозначения

$$\varepsilon_{ij} \equiv \bar{k}_{ij} \exp(-\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}^{\circ} / RT) / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \equiv \bar{k}_{ij} \exp(-\mu_i^{\circ} / RT) / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \quad (19.34)$$

и

$$\begin{aligned} \tilde{n}_i &\equiv \exp(\mu_i / RT) \equiv \exp \left( \sum_{\alpha=1}^k v_{i\alpha} \mu_{\alpha} / RT \right) = \\ &= \prod_{\alpha=1}^k \exp(v_{i\alpha} \mu_{\alpha} / RT) = \prod_{\alpha=1}^k \tilde{n}_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \end{aligned} \quad (19.35)$$

при этом, очевидно,

$$\bar{v}_{ij} = \varepsilon_{ij} \tilde{n}_i.$$

Заметим, что вне зависимости от молекулярности рассматриваемой элементарной реакции размерность параметра  $\varepsilon_{ij}$  —  $\text{с}^{-1}$ , а параметр  $\tilde{n}_i$  является безразмерным.\* Соответствие записи (19.33) и последующих соотношений необходимым традиционным размерностям кинетических уравнений осуществляется, как всегда в термодинамике, через выбор стандартных состояний.

Исходя из теории активированного комплекса, можно найти более детальное выражение для параметра  $\varepsilon_{ij}$ . Действительно, для скорости протекания элементарной химической реакции  $i \rightarrow j$  теория активированного комплекса предсказывает следующую зависимость:

$$\bar{v}_{ij} = \chi_{ij} \frac{k_B T}{h \gamma_{ij}^{\ddagger}} \exp(-\Delta G_{ij}^{\ddagger o} / RT) \prod_{\alpha=1}^k (\gamma_{\alpha} c_{\alpha})^{v_{i\alpha}}, \quad (19.36)$$

где  $k_B$  и  $h$  — константы Больцмана и Планка, а значение  $\Delta G_{ij}^{\ddagger o}$  является разностью стандартных потенциалов Гиббса (например образования) для

---

\* Интересно, что и в классической химической кинетике в целях упрощения анализа сложных схем кинетические уравнения нередко приводят к «безразмерному виду».

термализованной части переходного состояния (активированного комплекса) и исходных термализованных реагентов реакции:

$$\Delta G_{ij}^{\#o} = G_{ij}^{\#o} - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} G_{\alpha}^o \equiv \mu_{ij}^{\#o} - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha}^o \equiv \mu_{ij}^{\#o} - G_i^o = \mu_{ij}^{\#o} - \mu_i^o.$$

Здесь  $\gamma_{ij}^{\#}$  — коэффициент активности (фугитивности) переходного состояния, а  $\chi_{ij}$  — безразмерный коэффициент квантовохимической «проницаемости» активационного барьера. Выражение (19.40) можно переписать в виде

$$\bar{v}_{ij} = \frac{k_B T}{h} \exp(-\mu_{ij}^{\#}/RT) \exp\left(\sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha}^o / RT\right) = \frac{k_B T}{h} \exp(-\mu_{ij}^{\#}/RT) \cdot \bar{n}_{ij},$$

где  $\mu_{ij}^{\#} = \mu_{ij}^{\#o} + RT \ln(\gamma_{ij}^{\#}/\chi_{ij})$  — «стандартный химический потенциал» термализованной части активированного комплекса, учитывающий неидеальность среды. Отсюда:

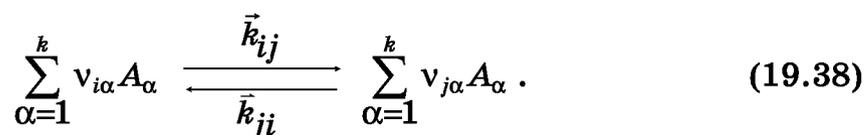
$$\varepsilon_{ij} = \frac{k_B T}{h} \exp(-\mu_{ij}^{\#}/RT). \quad (19.37)$$

Таким образом, параметр  $\varepsilon_{ij}$  в первом приближении не зависит от стандартных термодинамических характеристик термализованных реагентов и зависит лишь от термодинамических характеристик нетермализованного переходного состояния. Поэтому далее величину  $\varepsilon_{ij}$  будем называть «усеченной» константой скорости элементарного процесса  $ij$ .

Величины  $\varepsilon_{ij}$  описывают динамические характеристики системы, которые зависят только от свойств переходного состояния (активированного комплекса) конкретной элементарной реакции  $ij$ . Как уже указывалось, для истинного элементарного процесса переходное состояние постулируется единственным.

В силу своего определения  $\varepsilon_{ij}$  симметрично относительно перестановки индексов  $i$  и  $j$ , поскольку прямой и обратной элементарным реакциям соответствует одно и то же переходное состояние.

Вывод о симметрии  $\varepsilon_{ij}$  может быть сделан и независимо из необходимости выполнения принципа детального равновесия. Действительно, рассмотрим произвольную элементарную реакцию  $ij$  с учетом ее обязательной обратимости:



Полная скорость этой реакции определяется как скорость изменения химической переменной

$$v_{ij} = \frac{d\xi_{ij}}{dt}$$

и учитывает и прямой, и обратный каналы превращения.

Это соответствует разности числа актов химических превращений в прямом и обратном направлении в единице объема и в единицу времени:

$$v_{ij} = \frac{d\xi_{ij}}{dt} = \bar{v}_{ij} - \bar{v}_{ij} = \varepsilon_{ij}\tilde{n}_i - \varepsilon_{ji}\tilde{n}_j.$$

Поскольку для всех элементарных реакций, подчиняющихся правилу детальной обратимости, и в условиях детального равновесия (т. е. при  $\mu_i = \mu_j$  или, что то же, при  $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$ ), детектируемых превращений нет:  $v_{ij} = 0$ , то с необходимостью  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ .

Как следствие,

$$J_{ij} = v_{ij} = \varepsilon_{ij}(\tilde{n}_i - \tilde{n}_j). \quad (19.39)$$

Выражение (19.39) иногда называют канонической формой кинетических уравнений. Это выражение имеет наглядный физический смысл и «автоматически» показывает, в какую сторону направлен химический процесс  $i \rightleftharpoons j$  в зависимости от соотношения величин  $\tilde{n}_i$  и  $\tilde{n}_j$ . При  $\tilde{n}_i > \tilde{n}_j$  процесс протекает слева направо, при обратном соотношении — справа налево. Это условие эквивалентно наличию положительного сродства реакции для заданного направления самопроизвольных химических превращений:  $v_{ij} > 0$  при  $A_{rij} = \mu_i - \mu_j > 0$ .

Величину  $\tilde{n}_\alpha \equiv \exp(\mu_\alpha / RT) \equiv c_\alpha \gamma_\alpha \exp(\mu_\alpha^\circ / RT)$  в соответствии с рекомендацией ИЮПАК называют **абсолютной активностью** компонента  $A_\alpha$  [1]. Для реакционных групп, включающих несколько компонентов, в силу указанной выше простой физической аналогии величину  $\tilde{n}_i$  удобно называть **термодинамическим напором** реакционной группы  $i$ .

Очевидно, что значения  $\tilde{n}_\alpha$  и  $\tilde{n}_i$  всегда **симбатны** значениям соответствующих химических потенциалов  $\mu_\alpha$  и  $\mu_i$ , т. е., например, увеличение значения  $\mu_\alpha$  приводит к увеличению  $\tilde{n}_\alpha$ , и наоборот. При этом знак разности  $\tilde{n}_i - \tilde{n}_j$  всегда соответствует знаку разности  $\mu_i - \mu_j$ .

Существенно, что разность логарифмов «напоров»  $\tilde{n}_i$  и  $\tilde{n}_j$  пропорциональна текущему термодинамическому сродству  $A_{rij}$  реакции между реакционными группами  $i$  и  $j$ , т. е. термодинамической силе  $X_{ij}$ , отвечающей потоку  $J_{ij}$ :

$$\begin{aligned} X_{ij} = A_{rij} &= -\Delta_r G_{ij} = \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_\alpha - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{j\alpha} \mu_\alpha = \\ &= \mu_i - \mu_j = RT(\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) = RT \ln(\tilde{n}_i / \tilde{n}_j). \end{aligned} \quad (19.40)$$

В случае равенства термодинамических напоров реакционных групп  $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$  для всех возможных в системе реакций  $ij$  система находится в состоянии устойчивого термодинамического равновесия ( $A_{rij} \equiv 0$ )

и поэтому, естественно, изменения химических переменных и полные суммарные скорости всех возможных реакций равны нулю.

На рисунке 19.2 сопоставлены графические интерпретации протекания элементарной химической реакции в общепринятых «энергетических» и обсуждаемых «термодинамических» координатах. Заметим, что традиционные «энергетические» координаты всегда соответствуют фиксированной (обычно единичной) концентрации реагентов, и поэтому отражают поведение стандартных значений отображаемых параметров. В то же время «термодинамические» координаты отражают протекание процесса в реальных условиях, не ограничиваемых стандартными значениями химических потенциалов или термодинамических напоров реагентов.

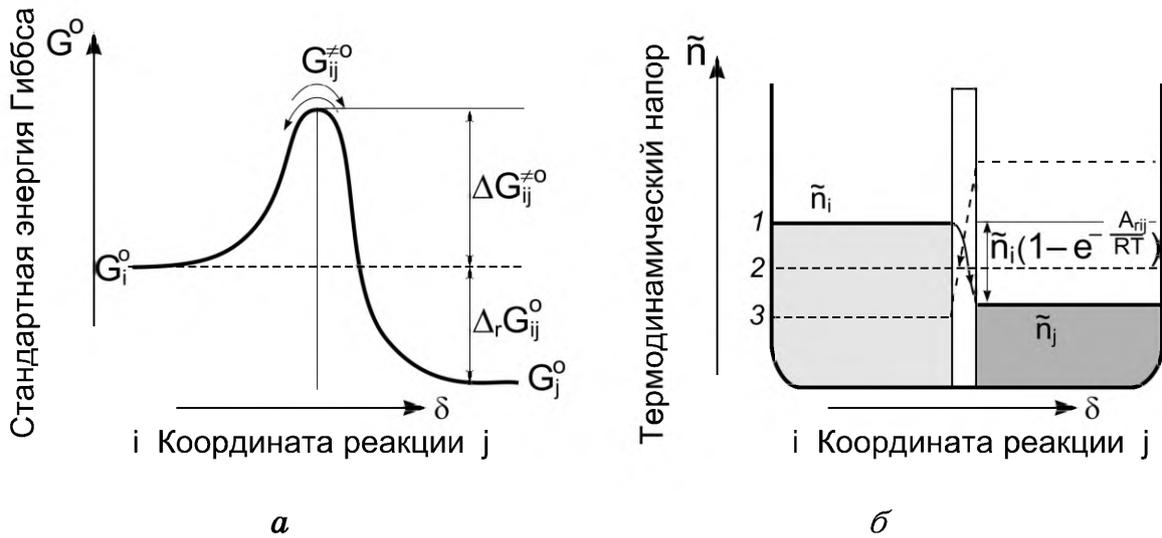


Рис. 19.2

Схематическое представление протекания элементарной реакции  $ij$  в традиционных энергетических координатах с активационным барьером (а) и в координатах «термодинамических напоров»  $\tilde{n}_i$  реагентов (б). В последнем случае реакцию можно представить как протекание жидкости между двумя бассейнами, разделенными мембраной с проницаемостью  $\epsilon_{ij}$ ; приведены примеры для случаев протекания реакции как слева направо, так и в противоположном направлении (случаи 1 и 3 соответственно); случай 2 демонстрирует систему в термодинамическом равновесии

Термодинамическая (каноническая) форма записи кинетических уравнений оказывается удобной для совместного кинетико-термодинамического анализа обратимых химических процессов. Особенно удобна такая форма при анализе процессов, протекающих в стационарном режиме по внутренним переменным (см. раздел 19.4).

Очевидно, что скорость производства энтропии вследствие протекания элементарной термически инициированной реакции  $ij$  в единице объема рассматриваемой системы равна:

$$\sigma_{ij} = \frac{v_{ij} A_{rj}}{T} = \frac{v_{ij} (\mu_i - \mu_j)}{T} = R \epsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) \geq 0,$$

где  $\sigma_{ij} = 0$  соответствует ситуации  $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$ , т. е. **парциальному** (динамическому) равновесию между реакционными группами  $i$  и  $j$ .

В системе, в которой одновременно протекает несколько термически инициированных элементарных реакций, полная скорость производства энтропии в единице объема оказывается равной:

$$\sigma = \frac{R}{2} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) \geq 0. \quad (19.41)$$

В качестве термодинамических параметров могут выступать не только химические переменные  $\xi_{ij}$ , но и концентрации  $c_\alpha$  компонентов  $A_\alpha$ . Если при этом обсуждается поток не по химической переменной  $\xi_{ij}$ , а по **концентрации химического компонента  $A_\alpha$** , то рассматриваемая элементарная реакция  $ij$  определяет только одну из составляющих потока по концентрации обсуждаемого компонента:

$$\begin{aligned} J_{ij}(\alpha) &\equiv \left( \frac{dc_\alpha}{dt} \right)_{ij} = v_{ij}(\alpha) = (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \frac{d\xi_{ij}}{dt} = \\ &= \varepsilon_{ij} (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \equiv \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial(\ln \tilde{n}_j - \ln \tilde{n}_i)}{\partial \ln \tilde{n}_\alpha}. \end{aligned} \quad (19.42)$$

Полный поток по концентрации компонента  $A_\alpha$  (**скорость реакции по компоненту  $A_\alpha$** ) складывается из всех возможных каналов превращения компонента  $A_\alpha$  и равен:

$$\begin{aligned} J(\alpha) &\equiv \frac{dc_\alpha}{dt} = v_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij}(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_j \sum_i (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \frac{d\xi_{ij}}{dt} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \equiv \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial(\ln \tilde{n}_j - \ln \tilde{n}_i)}{\partial(\ln \tilde{n}_\alpha)} = \\ &= \frac{1}{2RT} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial X_{ij}}{\partial(\ln \tilde{n}_\alpha)}. \end{aligned} \quad (19.43)$$

Здесь, как и ранее, коэффициент  $1/2$  введен во избежание повторного учета слагаемых при суммировании по всем возможным каналам реакции, а переход от стехиометрических коэффициентов  $v_{i\alpha}$  к частным производным по  $\ln \tilde{n}_\alpha$  осуществлен в соответствии с определением параметра  $\tilde{n}_i$  (см. соотношение (19.35)), поскольку из этого определения следует, что:

$$\frac{\partial(\ln \tilde{n}_i)}{\partial(\ln \tilde{n}_\alpha)} = \frac{\partial \left( \sum_{\alpha=1}^k v_{i\alpha} \ln \tilde{n}_\alpha \right)}{\partial(\ln \tilde{n}_\alpha)} = v_{i\alpha}.$$

Видно, что при протекании в системе нескольких реакций полный поток (скорость изменения) концентрации компонента в общем случае

зависит от большого числа термодинамических сил  $X_{ij} \equiv A_{r_{ij}}$ , являющихся сродством соответствующих элементарных реакций, которые могут включать как внешние, так и внутренние параметры, например, химические потенциалы интермедиатов брутто-превращений.

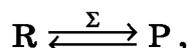
Задаваясь конкретной схемой химических превращений и используя приведенные выше соотношения, несложно рассмотреть динамику химических превращений любой реакционноспособной системы и провести совместный кинетико-термодинамический анализ протекания процесса.

*19.3.2. Связь между скоростью и термодинамическими силами для стехиометрического брутто-процесса, являющегося совокупностью мономолекулярных элементарных реакций*

Выше показано, что динамику превращений в системе с совокупностью элементарных химических процессов в общем случае нельзя описать, используя только одну термодинамическую силу. Тем не менее, во многих ситуациях описание протекания стехиометрического брутто-процесса с помощью единой термодинамической силы все же оказывается возможным.

Простейшим примером являются стехиометрические брутто-процессы, реализующиеся путем совокупности мономолекулярных элементарных превращений. Напомним, что стехиометричность брутто-процесса одновременно означает и стационарность процесса относительно концентраций всех промежуточных компонентов-интермедиатов брутто-процесса. При этом скорость рассматриваемого брутто-процесса оказывается пропорциональной разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп. Иными словами, **обсуждаемый стехиометрический брутто-процесс с точки зрения кинетики и термодинамики можно рассматривать как одну эффективную элементарную реакцию.**

Покажем справедливость этого серьезного утверждения на примере простейшей стехиометрической брутто-реакции



где R и P — исходный реагент и конечный продукт этой реакции, соответственно.

Пусть брутто-процесс осуществляется через один интермедиат Y:



В стационарном по концентрации интермедиата Y режиме

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{R} - \tilde{Y}) - \varepsilon_2(\tilde{Y} - \tilde{P}) = 0.$$

Здесь и далее символы типа  $[A_\alpha]$  и  $\tilde{A}_\alpha$  обозначают концентрацию и термодинамический напор реагента  $A_\alpha$ , соответственно.

Из приведенного соотношения следует, что

$$\tilde{Y} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2},$$

и поэтому

$$v_\Sigma = \frac{d\xi_\Sigma}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{Y} - \tilde{P}) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}(\tilde{R} - \tilde{P}) \equiv \varepsilon_\Sigma(\tilde{R} - \tilde{P}).$$

Таким образом, скорость рассматриваемого стехиометрического брутто-превращения действительно формально описывается как скорость элементарной реакции с эффективным значением  $\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$  и движущей силой в виде общего сродства брутто-процесса.

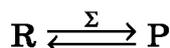
Приведенное серьезное утверждение о связи между стационарной скоростью брутто-процесса и вызывающей его термодинамической силой легко обобщить и на случай произвольной совокупности мономолекулярных превращений интермедиатов. Наиболее просто и наглядно это можно сделать, исходя из полной аналогии между приведенной в (19.39) записью скорости элементарной химической реакции  $v_{ij}$  и законом Ома для силы тока  $I_{ij}$  между двумя точками электрической цепи  $i$  и  $j$  с электрическими потенциалами  $U_i$  и  $U_j$ :

$$I_{ij} = \frac{U_i - U_j}{R_{ij}} \equiv \sigma_{ij}(U_i - U_j).$$

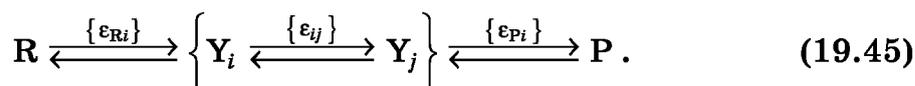
Здесь  $R_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$  — активное сопротивление резистора, находящегося между этими точками, и соответствующая ему электропроводность участка цепи между точками  $i$  и  $j$ . Роль электрического потенциала в кинетическом уравнении (19.39) выполняют термодинамические напоры групп реагентов  $\tilde{n}_i$ , в то время как параметр  $\varepsilon_{ij}$  оказывается эквивалентным электропроводности  $\sigma_{ij} \equiv 1/R_{ij}$ .

В случае необходимости анализа мономолекулярных процессов любой сложности указанная электротехническая аналогия дает возможность находить стационарные скорости химических реакций по компонентам, используя для расчетов уравнения Кирхгофа для баланса втекающего и вытекающего тока во всех точках контакта электрической цепи с активной нагрузкой.

Действительно, рассмотрим стационарный брутто-процесс, в котором превращения реагента (группы реагентов)  $R$  в конечный продукт (группу продуктов)  $P$



обеспечиваются за счет образования произвольного набора промежуточных соединений  $Y_i$ , участвующих в произвольной совокупности мономолекулярных превращений:



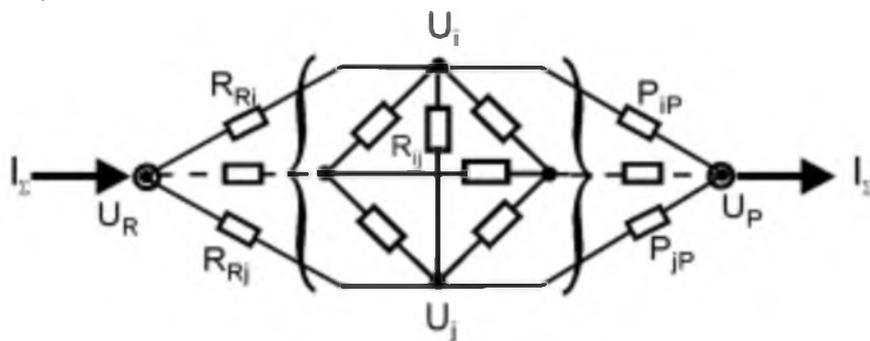
Здесь под символом  $\{Y_i \rightleftharpoons Y_j\}$  понимается упомянутая произвольная совокупность промежуточных превращений ( $i, j = 1, \dots, m$ ), а под символами  $\varepsilon_{Ri}$  и  $\varepsilon_{jP}$  — усеченные константы скорости для превращений между группами реагентов  $R$  и  $Y_i$  и  $P$  и  $Y_j$ , соответственно.

В режиме, стационарном по концентрации всех промежуточных компонентов  $Y_i$ ,

$$v_{Y_i} \equiv \frac{d[Y_i]}{dt} = 0,$$

что соответствует равенству скоростей образования и расходования компонента  $Y_i$ .

Сопоставляя стационарные кинетические уравнения (в термодинамической записи) для концентраций интермедиатов в системе (19.45) и уравнения Кирхгофа\* для втекания и вытекания тока во всех точках соединения резисторов в эквивалентной электрической цепи, легко убедиться, что в электротехническом представлении совокупность реакций (19.45) можно отобразить эквивалентной электрической схемой



(19.46)

Действительно, как в электрической цепи отсутствует накопление электрического заряда в точках соединения резисторов, так в стационарном по интермедиатам режиме с течением времени не происходит дополнительного накопления или расходования интермедиатов (см. рис. 19.3).

Каждая точка  $i$  соединения резисторов на схеме (19.46) характеризуется своим потенциалом  $U_i$ , причем все точки связаны между собой резисторами с соответствующими сопротивлениями  $R_{ij}$ . Некоторые из этих сопротивлений могут иметь бесконечно большую величину, что соответствует полному отсутствию химических превращений по данному маршруту.

Из элементарного курса физики известно, что суммарный электрический ток  $I_\Sigma$ , протекающий между конечными точками  $R$  и  $P$  в электриче-

\* Густав Роберт Кирхгоф (*Gustav Robert Kirchhoff*), 1824–1887, — выдающийся немецкий физик, разработавший, в том числе, математическое описание распределения электричества по проводникам. С 1862 года состоял членом-корреспондентом Санкт-Петербургской Академии наук.

ской схеме типа (19.46), пропорционален разности электрических потенциалов между конечными точками цепи и равен:

$$I_{\Sigma} = \sigma_{\Sigma}(U_R - U_P),$$

где  $\sigma_{\Sigma}$  — эффективная электропроводность суммарной цепи, рассчитываемая с помощью уравнений Кирхгофа и равная некоторой алгебраической комбинации величин только сопротивлений резисторов, находящихся между точками R и P.

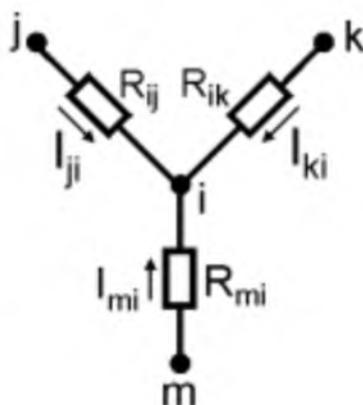


Рис. 19.3

К использованию уравнений Кирхгофа для баланса энергетического заряда, втекающего и вытекающего в точку  $i$ :  $I_{ji} + I_{ki} + I_{mi} = 0$

Для химического брутто-процесса (19.45) это означает, что его суммарная скорость  $v_{\Sigma}$  в стационарном по интермедиям режиме также пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционной групп и равна:

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d\xi_{\Sigma}}{dt} = \varepsilon_{\Sigma}(\tilde{R} - \tilde{P}), \quad (19.47)$$

где  $\tilde{R}$  и  $\tilde{P}$  — значения термодинамических напоров исходных реагентов и продуктов брутто-реакции, а  $\varepsilon_{\Sigma}$  — алгебраическая комбинация только параметров  $\{\varepsilon_{Ri}, \varepsilon_{Pj}, \varepsilon_{ij}\}$ .

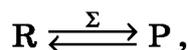
Таким образом, в стационарном по концентрации интермедиах режиме рассмотренное химическое брутто-превращение действительно может быть описано единой термодинамической силой  $A_{\Sigma,RP} = \mu_R - \mu_P$ . Это означает возможность «сведения» в рассматриваемом случае стационарного стехиометрического брутто-процесса к некоторой одной эффективной элементарной реакции.

Сделанный вывод справедлив и по отношению к любым процессам, сводимым к мономолекулярным.

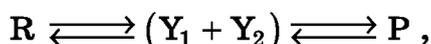
Под процессами, сводимыми к мономолекулярным, можно понимать немномолекулярные процессы, в которых реакционные группы характеризуются строго постоянными комбинациями своего состава, причем заданный компонент  $A_{\alpha}$  присутствует не более чем в одной реакционной группе. Это позволяет считать параметр  $\tilde{n}_i$  полностью независимым параметром, даже если он в соответствии с выражением (19.35) является

комбинацией параметров  $\tilde{A}_\alpha$  сразу нескольких реагентов  $A_\alpha$  или отражает немномолекулярный процесс по заданному реагенту  $A_\alpha$ .

Например, брутто-процесс



протекающий по схеме с двумя интермедиатами  $Y_1$  и  $Y_2$ :



формально сводится к рассмотренному выше процессу с мономолекулярными превращениями  $R \xrightleftharpoons{\quad} Y \xrightleftharpoons{\quad} P$ , где символом « $Y$ » обозначается постоянная комбинация  $Y = Y_1 + Y_2$ , причем  $\tilde{Y} = \tilde{Y}_1 \cdot \tilde{Y}_2$ .

В случае отсутствия возможности сводимости схемы превращений к мономолекулярным реакциям в некоторых точках «контакта» кинетических сопротивлений могут появиться стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы. На языке электрических цепей это означает отсутствие баланса по втекающему и вытекающему току для данной точки, что приводит к нелинейностям и отклонению от канонической записи уравнений Кирхгофа и поэтому требует более сложного анализа.

Хорошо известным следствием уравнений Кирхгофа является то, что электрический потенциал в каждой промежуточной точке  $i$  является промежуточным по отношению к электрическим потенциалам на концах электрической цепи и описывается выражением:

$$U_i = U_R + (U_P - U_R)\delta_i,$$

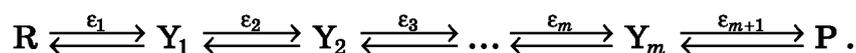
где  $\delta_i$  — некоторая алгебраическая комбинация только величин  $R_{ij}$  или  $\sigma_{ij}$ , отвечающая соотношению  $0 \leq \delta_i \leq 1$ . Это означает, что и в случае рассматриваемой химической реакции стационарные значения термодинамических напоров интермедиатов также являются **промежуточными между значениями термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп**:

$$\tilde{Y}_i = \tilde{R} + (\tilde{P} - \tilde{R})\delta_i, \quad (19.48)$$

где  $\delta_i$  — соответствующая данному промежуточному соединению алгебраическая комбинация величин  $\{\varepsilon_{Ri}, \varepsilon_{Pj}, \varepsilon_{ij}\}$ , причем  $0 \leq \delta_i \leq 1$ .

Иными словами, при стационарном протекании химических процессов значения химических потенциалов интермедиатов — внутренние переменные — обязаны находиться между значениями соответствующих величин для исходного реагента и конечного продукта.

В ряде случаев коэффициенты  $\varepsilon_\Sigma$  и  $\delta_i$  могут быть выписаны в простом аналитическом виде. Например, пусть брутто-процесс осуществляется через цепочку из  $m + 1$  последовательных мономолекулярных превращений интермедиатов  $Y_i$ :



Данной цепочке превращений в электротехнической аналогии соответствует цепочка последовательно соединенных сопротивлений. Общее сопротивление такой цепи

$$R_{\Sigma} = \sum_{i=1}^{m+1} R_i ,$$

что соответствует соотношению

$$\frac{1}{\epsilon_{\Sigma}} = \sum_{i=1}^{m+1} \frac{1}{\epsilon_i} \quad (19.49)$$

и

$$\delta_j = \epsilon_{\Sigma} \cdot \sum_{i=1}^j \frac{1}{\epsilon_i} .$$

Приведенные уравнения соответствуют сложению кинетических сопротивлений при последовательных химических превращениях.

Хорошо известно, что сопротивление электрической цепи из последовательно соединенных резисторов определяется в основном значением наибольшего из сопротивлений. Аналогично и скорость обсуждаемого брутто-процесса определяется элементарной реакцией с наименьшим значением  $\epsilon_i$ .

Таким образом, для рассматриваемой последовательности превращений термодинамические напоры и, следовательно, химические потенциалы интермедиатов в стационарном состоянии **должны последовательно понижаться** при переходе от предыдущего интермедиата к последующему. В случае, когда обсуждаемое брутто-превращение может осуществляться параллельно по нескольким каналам (маршрутам) последовательных элементарных превращений, указанное соотношение между стационарными значениями химических потенциалов интермедиатов должно соблюдаться для каждого из возможных каналов брутто-превращения.

Приведенные рассуждения имеют исключительно важное значение, поскольку из них следует, что анализ стационарного состояния любого брутто-процесса, состоящего из произвольной совокупности мономолекулярных (или сводимых к ним) превращений, может быть заменен анализом лишь одной эффективной мономолекулярной реакции. Существенно, что этот вывод является общим и справедливым для любой удаленности системы от термодинамического равновесия.

Сходные особенности стационарного протекания процесса оказываются характерными и для некоторых брутто-реакций с немномолекулярными промежуточными превращениями.

Так, стационарная скорость брутто-процесса пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп для **любых** схем с промежуточными превращениями, **линейными по интермедиатам**. Однако при этом значение  $\epsilon_{\Sigma}$  может зависеть не толь-

ко от  $\varepsilon_j$ , но и от термодинамических напоров отдельных исходных или конечных реагентов.

Продемонстрируем сказанное на примере стехиометрического брутто-процесса с простой схемой немомолекулярных превращений, линейных по интермедиатам, то есть включающих в реакционные группы не более одного интермедиата.

*19.3.3. Скорость простого стехиометрического процесса со схемой превращений, включающей один интермедиат и два «внешних» исходных реагента*

Пусть стехиометрическое брутто-превращение



осуществляется по следующей схеме, включающей один интермедиат Y:



Скорость рассматриваемого брутто-процесса вследствие его стехиометричности определяется соотношениями

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d\xi_{\Sigma}}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \equiv -\frac{d[R_1]}{dt} \equiv -\frac{d[R_2]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{Y} \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{P}) = \varepsilon_1(\tilde{R}_1 - \tilde{Y}),$$

где в стационарном по интермедиату Y случае

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{R}_1 - \tilde{Y}) - \varepsilon_2(\tilde{Y} \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{P}) = 0.$$

Отсюда

$$\tilde{Y} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1 + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{R}_2}$$

и, следовательно,

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{R}_2} (\tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{P}) \equiv \varepsilon_{\Sigma} (\tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{P}). \quad (19.52)$$

Здесь

$$\varepsilon_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{R}_2}, \quad (19.53)$$

что формально соответствует соотношению

$$\frac{1}{\varepsilon_{\Sigma}} = \frac{R_2}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}.$$

Очевидно, что значение  $\varepsilon_{\Sigma}$  зависит от соотношения величин, входящих в знаменатель (19.57). При  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \tilde{R}_2$  находим  $\varepsilon_{\Sigma} \approx \varepsilon_1 / \tilde{R}_2$ , в то время как при  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2 \tilde{R}_2$  выполняется  $\varepsilon_{\Sigma} \approx \varepsilon_2$ .

Заметим, что выражения (19.47), (19.52) и (19.53) для стационарной скорости рассмотренных брутто-процессов в общем случае можно записать в виде:

$$\begin{aligned} v_{\Sigma} &= \bar{v}_{\Sigma} - \tilde{v}_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} (\tilde{R}_{\Sigma} - \tilde{P}_{\Sigma}) = \bar{k}_{\Sigma} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{v_{R\alpha}} - \tilde{k}_{\Sigma} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{v_{P\alpha}} = \\ &= \bar{k}_{\Sigma} \left( \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{v_{R\alpha}} - \frac{1}{K_{\Sigma}} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{v_{P\alpha}} \right), \end{aligned} \quad (19.54)$$

где  $\bar{v}_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} \tilde{R}_{\Sigma}$ ,  $\tilde{v}_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} \tilde{P}_{\Sigma}$ , а  $\tilde{R}_{\Sigma}$  и  $\tilde{P}_{\Sigma}$  — термодинамические напоры исходной и конечной реакционных групп брутто-процесса (для схемы (19.50)–(19.51)  $\tilde{R}_{\Sigma} = \tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2$ ,  $\tilde{P}_{\Sigma} = \tilde{P}$ ),

$$K_{\Sigma} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{\Sigma}^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{A_{r\Sigma}^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_{R_{\Sigma}}^{\circ} - \mu_{P_{\Sigma}}^{\circ}}{RT}\right) —$$

константа равновесия брутто-реакции,  $v_{R\alpha}$  и  $v_{P\alpha}$  являются стехиометрическими коэффициентами для исходной и конечной реакционных групп, а  $\bar{k}_{\Sigma}$  и  $\tilde{k}_{\Sigma}$  — эффективные «константы скорости» для брутто-реакций в прямом и обратном направлении (эти «константы» могут зависеть от концентраций некоторых «внешних» компонентов!).

Выражение (19.54) соответствует соотношению Хориути\* — Борескова\*\*, выведенному в 40-х гг. XX в. для частного случая стационарного протекания одномаршрутных каталитических реакций (см. [2–6]).

Для нелинейных по интермедиатам схем превращений соотношения Хориути — Борескова в общем случае могут не выполняться.

#### 19.3.4. Скорость стехиометрического брутто-процесса с простой схемой превращений, нелинейных относительно интермедиата

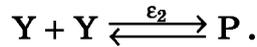
Покажем невыполнение соотношения Хориути — Борескова и возможность изменения формальной молекулярности брутто-реакции для брутто-процессов, нелинейных по интермедиатам. Для этого рассмотрим стехиометрический брутто-процесс



осуществляющийся по простой схеме превращений, нелинейной относительно интермедиата Y:

\* Дж. Хориути (Juro Horiutchi) — известный японский химик-катализатор, профессор Университета г. Хоккайдо, лауреат Японской академической премии (Japan Academy Prize) 1940 года «за теоретические и экспериментальные исследования в области химической кинетики».

\*\* Георгий Константинович Боресков (1907–1983) — крупнейший советский химик-катализатор, один из создателей современной теории химического катализа, основатель Института катализа Сибирского Отделения РАН.



Нелинейность данной схемы связана с тем, что на второй стадии процесса в левой реакционной присутствуют сразу две молекулы интермедиата Y.

Скорость рассматриваемого брутто-процесса при его стационарном протекании относительно концентрации интермедиатов можно отобразить соотношениями:

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d[\text{P}]}{dt} \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[\text{R}]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{\text{Y}}^2 - \tilde{\text{P}}) = \frac{\varepsilon_1}{2}(\tilde{\text{R}} - \tilde{\text{Y}}).$$

Стационарность состояния относительно концентрации интермедиата соответствует соотношению

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{\text{R}} - \tilde{\text{Y}}) - 2\varepsilon_2(\tilde{\text{Y}}^2 - \tilde{\text{P}}) = 0.$$

Введем новую переменную:

$$\delta \equiv \tilde{\text{R}} - \tilde{\text{Y}},$$

откуда

$$\tilde{\text{Y}} = \tilde{\text{R}} - \delta.$$

Из условия стационарности

$$\varepsilon_1\delta - 2\varepsilon_2(\tilde{\text{R}}^2 - 2\tilde{\text{R}}\delta + \delta^2 - \tilde{\text{P}}) = 0,$$

или

$$\delta^2 - \left(2\tilde{\text{R}} + \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2}\right)\delta + (\tilde{\text{R}}^2 - \tilde{\text{P}}) = 0. \quad (19.57)$$

Решая данное квадратичное относительно  $\delta$  уравнение, получаем:

$$\delta_{1,2} = \left(\tilde{\text{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right) \pm \sqrt{\left(\tilde{\text{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2 - (\tilde{\text{R}}^2 - \tilde{\text{P}})}. \quad (19.58)$$

Оба решения относительно корня  $\delta$  соответствуют действительным и положительным значениям. Однако, если брутто-реакция протекает, например, слева направо, то в стационарном состоянии с необходимостью  $\tilde{\text{R}} > \tilde{\text{Y}}$  и  $\tilde{\text{Y}}^2 > \tilde{\text{P}}$  и, следовательно,  $0 < \delta < \tilde{\text{R}}$ . Поскольку при этом  $\delta_1 > \tilde{\text{R}}$ , то физическим смыслом обладает только одно решение:  $\delta = \delta_2 < \tilde{\text{R}}$ .

Поскольку

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1}{2}\delta,$$

очевидно, что стационарная скорость брутто-процесса в общем случае не пропорциональна  $(\tilde{R}^2 - \tilde{P})$ , т. е. разности термодинамических напов исходной и конечной реакционных групп. Иными словами, соотношения Хориути — Борескова для нелинейных по интермедиатам систем в общем случае действительно могут не выполняться.

Существенно, однако, что невыполнение соотношения Хориути — Борескова происходит лишь в ситуации, когда рассматриваемый нелинейный брутто-процесс протекает вдали от равновесия. Для процесса «слева направо» это соответствует  $2\mu_R - \mu_P > RT$ , что эквивалентно неравенству  $\tilde{R}^2 \gg \tilde{P}$ .

В то же время вблизи равновесия, когда  $\tilde{R}^2 \approx \tilde{P}$  или, более конкретно в нашем случае,

$$\tilde{R}^2 - \tilde{P} \ll \left( \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} \right)^2,$$

Из выражения (19.58) следует:

$$\delta = \delta_2 \approx \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} - \left( \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\tilde{R}^2 - \tilde{P}}{\left( \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} \right)} \right\} = \frac{2\varepsilon_2(\tilde{R}^2 - \tilde{P})}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2\tilde{R}}.$$

Отсюда

$$v_\Sigma = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2\tilde{R}}(\tilde{R}^2 - \tilde{P}). \quad (19.59)$$

Таким образом, вблизи равновесия соотношения Хориути — Борескова выполняются всегда, а с точки зрения кинетико-термодинамического анализа брутто-процесс может быть заменен одной эффективной элементарной реакцией между исходной и конечной реакционными группами. Заметим, что соотношение (19.59) справедливо для протекания процесса вблизи равновесия и в обратном направлении, «справа налево».

Анализ стационарной скорости брутто-процесса для системы вдали от равновесия несколько более сложен и рассмотрен в вышеупомянутом учебнике В. Н. Пармона.

#### 19.4. КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАЦИОНАРНОГО ПРОТЕКАНИЯ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ БРУТТО-РЕАКЦИЙ

Термодинамическая форма записи кинетических уравнений позволяет осуществлять полезный кинетико-термодинамический анализ влияния различных термодинамических параметров на стационарную скорость даже сложных брутто-процессов.

Рассмотрим конкретные примеры такого анализа на примере некаталитических реакций. Анализ схем каталитических превращений имеет

свои особенности, обусловленные тем, что концентрации, и поэтому химические потенциалы и напоры интермедиатов, оказываются обычно дополнительно связанными соотношениями баланса общего числа каталитически активных центров. Поэтому обсуждение каталитических реакций выделено в отдельную главу 22.

*19.4.1. Направление изменения значений химических потенциалов интермедиатов при стационарном протекании стехиометрической брутто-реакции*

Приведенное выше обсуждение особенностей протекания стехиометрических брутто-процессов позволяет сделать важнейший вывод о том, что в связи со стационарностью такого процесса в отношении концентрации интермедиатов направление изменения химических потенциалов реакционных групп, включающих интермедиаты, равно как и связанное с этими потенциалами направление изменений стационарных значений термодинамических напоров соответствующих групп, всегда жестко детерминированы. Это связано с необходимостью наличия соответствующих движущих сил (сродства), обеспечивающих протекание элементарных химических превращений в направлении, задаваемом направлением протекания самого брутто-процесса.

Так, для схемы с последовательными мономолекулярными превращениями интермедиатов  $Y_\alpha$  значения  $\mu_\alpha$  (и, следовательно,  $\tilde{Y}_\alpha$ ) всегда изменяются монотонно и только в одну сторону — уменьшаются от значения химического потенциала исходного реагента до значения химического потенциала конечного продукта (рис. 19.4 и 19.5). При этом характер изменения стационарных значений  $\mu_\alpha$  может не коррелировать со стандартными значениями химических потенциалов соответствующих компонентов превращений (см. рис. 19.4).

В общем случае стационарные значения химических потенциалов реакционных групп, включающих интермедиаты, также обязаны уменьшаться ступенчатым образом в направлении химических потенциалов конечных продуктов, причем эти значения лежат между значениями химических потенциалов исходных реагентов и конечных продуктов. Таким образом, любые химические превращения интермедиатов в стационарных условиях описываются превращениями только между указанными стационарными значениями химических потенциалов. При этом в ряде случаев, образно говоря, в стационарном состоянии интермедиаты способны аккумулировать энергию Гиббса основной реакции, увеличивая свой стационарный химический потенциал (например, за счет возрастания концентрации интермедиата) выше уровня потенциала конечной реакционной группы до уровня, определяемого значениями усеченных констант скорости  $\varepsilon_{ij}$  промежуточных химических реакций, т. е. стандартными характеристиками соответствующих переходных состояний.

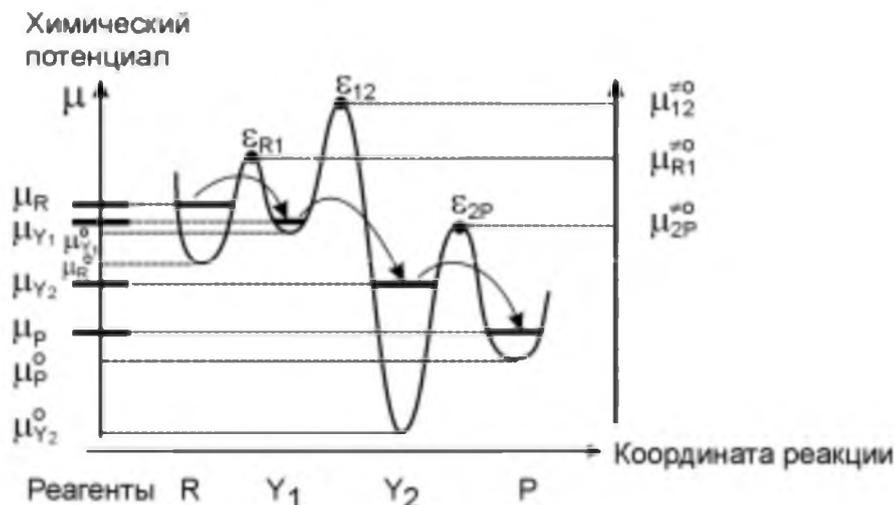


Рис. 19.4

Диаграмма изменения химического потенциала реагентов при стационарном режиме протекания реакции  $R \xrightarrow{\epsilon_{R1}} Y_1 \xrightarrow{\epsilon_{12}} Y_2 \xrightarrow{\epsilon_{2P}} P$ . Минимумы в традиционном профиле потенциальной энергии соответствуют стандартным химическим потенциалам образования термализованного исходного реагента  $R$ , конечного продукта  $P$  и интермедиатов  $Y_i$ . В действительности же химические превращения интермедиатов (показано стрелками) происходят при стационарных значениях  $\mu_{Y_1}$  и  $\mu_{Y_2}$  (помечены жирными линиями уровней), и их скорость зависит от разности соответствующих термодинамических напоров и значений усеченных констант скорости  $\epsilon_{ij}$ , которые являются функциями только стандартных химических потенциалов  $\mu_{ij}^{\neq 0}$  переходных состояний

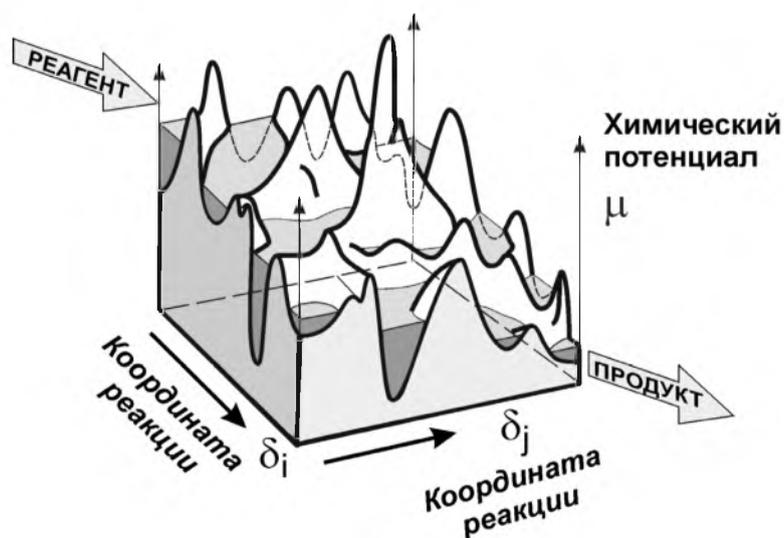


Рис. 19.5

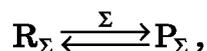
Мир «гор» стандартных химических потенциалов переходных состояний и «озер» стационарных химических потенциалов интермедиатов для системы с множественностью путей возможных превращений исходного реагента  $R$  в конечный продукт  $P$ . Уровни поверхности стационарных озер понижаются постепенно от реагента к продукту

Подчеркнем, что направление изменения стационарных концентраций интермедиатов в общем случае не следует описанной выше последовательности для химических потенциалов. Однако тенденции в значениях стационарных концентраций также несложно найти, учитывая жесткие взаимосвязи значений концентраций термализованных интермедиатов и их химических потенциалов:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln(\gamma_{\alpha} c_{\alpha}).$$

*19.4.2. Независимость стационарной скорости некаталитической реакции от стандартных значений термодинамических параметров интермедиатов\**

В разделе 19.3.4 было показано, что в случае стехиометрической брутто-реакции



в которой  $R_{\Sigma}$  и  $P_{\Sigma}$  — произвольные реакционные группы из внешних переменных и которая осуществляется по схеме, линейной относительно интермедиатов, в стационарном по интермедиатам режиме выполняется соотношение Хориути — Борескова относительно скорости брутто-процесса:

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} (\tilde{R}_{\Sigma} - \tilde{P}_{\Sigma}). \quad (19.60)$$

При этом величина  $\varepsilon_{\Sigma}$  определяется значениями термодинамических параметров переходных состояний и стандартных параметров некоторых «внешних» исходных и конечных реагентов, но не непосредственно термализованных интермедиатов. Поэтому из анализа соответствующих выражений для скорости брутто-реакций следует вывод о том, что стационарная скорость сложной брутто-реакции, включающей произвольную совокупность превращений, линейных относительно интермедиатов, не зависит от стандартных значений термодинамических параметров упомянутых интермедиатов и определяется только разностью термодинамических напоров реагента и продукта, а также стандартными термодинамическими параметрами «внешних» реагентов и переходных состояний для элементарных превращений.

Упомянутая особенность стационарного состояния химических систем, претерпевающих эволюцию в виде произвольной превращений, линейных относительно интермедиатов, имеет большое значение для упрощения анализа сложных химических процессов методами неравновесной термодинамики.

\* Для каталитических превращений приведенный ниже вывод в общем случае не является справедливым (см. ниже, разд. 22.2.2).

### 19.4.3. Критерии кинетической необратимости химических реакций

При стационарном протекании процессов могут иметь место **частичные (парциальные) термодинамические равновесия**, иногда называемые также **динамическими равновесиями**. В отличие от настоящих (полных) равновесий в граничные условия парциальных равновесий входят химические потенциалы или концентрации интермедиатов, значения которых определяются самим стационарным состоянием.

Существенное значение имеют перепады в величинах термодинамических напоров для реакционных групп в конкретной элементарной реакции. Очевидно, что сильное различие величин  $\tilde{n}_i$  и  $\tilde{n}_j$  будет наблюдаться при  $\mu_i - \mu_j \geq RT$ .

При этом при больших (по сравнению с  $RT$ ) перепадах в значениях  $\mu_i$  и  $\mu_j$  конкретная реакция становится **кинетически необратимой**. Утверждение о кинетической необратимости эквивалентно утверждению, что скорость обратной реакции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью той же реакции в прямом направлении.

Отнесение какой-либо элементарной стадии сложной реакции *a priori* к числу кинетически необратимых является, как будет видно далее, крайне небезобидной процедурой для выводов, которые могут последовать из последующего кинетического анализа схем химических превращений (см. разд. 19.4.4).

Найдем корректный термодинамический критерий кинетической необратимости химических реакций.

Очевидно, что утверждение о кинетической необратимости элементарной реакции  $ij$ , то есть о выполнении соотношения

$$v_{ij} = \varepsilon_{ij}(\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \approx \varepsilon_{ij}\tilde{n}_i,$$

эквивалентно выполнению неравенства  $\tilde{n}_i \gg \tilde{n}_j$ . Поскольку

$$\mu_j = \mu_i - A_{rij},$$

то

$$v_{ij} = \varepsilon_{ij} \left[ \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_j}{RT}\right) \right] = \tilde{n}_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{A_{rij}}{RT}\right) \right]. \quad (19.61)$$

Поэтому очевидно, что корректным термодинамическим критерием возникновения кинетической необратимости некоторой стадии в цепочке химических превращений является значительное (по сравнению с величиной  $RT$ ) изменение химического потенциала при превращении реакционных групп, соответствующих этой стадии, т. е.  $A_{rij} > RT$ . Иными словами, последнее неравенство является математически корректным условием протекания химической реакции **вдали от термодинамического равновесия**.

Графически в кинетических схемах кинетическую необратимость принято обозначать одной стрелкой «→», в то время как возможность кинетической обратимости обозначается двойной стрелкой «↔».

Для сложной схемы последовательных превращений с известными перепадами значений химических потенциалов на отдельных стадиях всегда можно осуществить разбиение всей цепочки превращений на кинетически обратимые и кинетически необратимые (рис. 19.6).

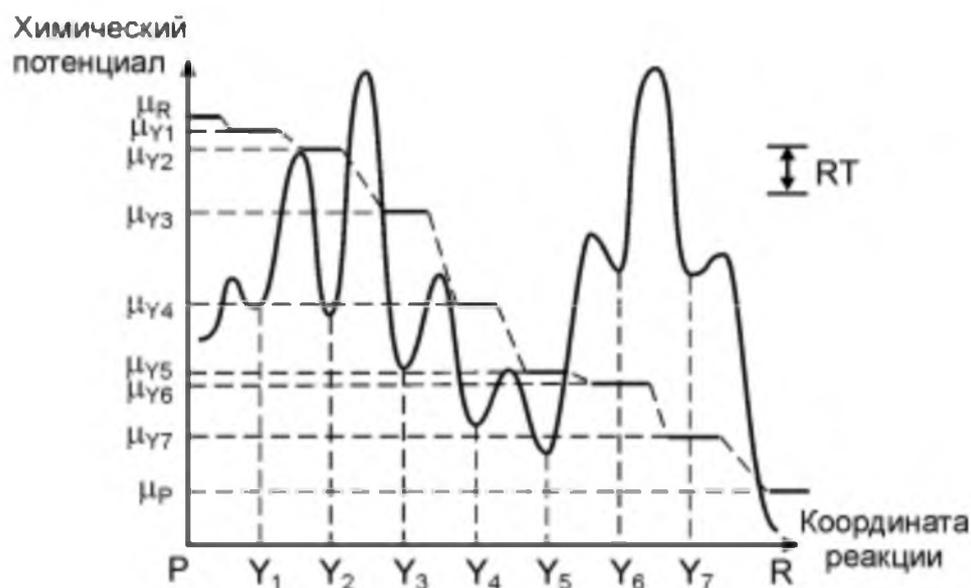


Рис. 19.6

*Разбиение цепочки последовательных мономолекулярных превращений на группы с кинетической «необратимостью» между группами. При протекании реакции «слева направо» превращения  $Y_2 \rightarrow Y_3$ ,  $Y_3 \rightarrow Y_4$ ,  $Y_4 \rightarrow Y_5$ ,  $Y_5 \rightarrow Y_6$ ,  $Y_6 \rightarrow Y_7$ ,  $Y_7 \rightarrow P$  можно рассматривать как кинетически необратимые, в то время как для превращений  $R \rightleftharpoons Y_1$ ,  $Y_1 \rightleftharpoons Y_2$ , и  $Y_5 \rightleftharpoons Y_6$  всегда необходимо учитывать кинетическую обратимость. Разность между значениями стационарных химических потенциалов промежуточных состояний для первой группы превращений больше  $RT$ , в то время как для вторых групп — меньше  $RT$  (масштаб указан справа сверху)*

Важным следствием критерия кинетической необратимости является существование **ограничения** на максимально возможное число кинетически необратимых стадий в последовательности стационарных химических реакций. Действительно, поскольку в последовательных химических превращениях полное сродство  $A_{\Sigma}$  суммарной брутто-реакции равно сумме сродств всех элементарных стадий

$$A_{\Sigma} = \sum A_{ij},$$

то максимальное число  $m$  кинетически необратимых стадий не может превышать некоторой величины  $m$ , где  $m = (\mu_R - \mu_P)/RT = A_{\Sigma}/RT$ .

Существенно, что это, казалось бы, очевидное ограничение довольно сложно получить, оставаясь в рамках чисто кинетического подхода.

**19.4.4. Скорость-определяющая (скорость-контролирующая) и лимитирующая («узкое горло») стадии при стационарном протекании брутто-реакции. Скорость-определяющие параметры**

По определению ИЮПАК, **скорость-контролирующей (скорость-определяющей) стадией** в брутто-реакции является элементарная реакция, константа скорости которой производит наиболее существенное — большее, чем другие константы скорости — влияние на результирующую скорость брутто-реакции [7].

Понятие **(скорость-)лимитирующей стадии** в последовательности химических превращений намного сложнее, и его принято ассоциировать с понятием «узкого горла» для превращений. В рамках классической химической кинетики дать последовательное математическое определение понятию «узкого горла» очень сложно. Этот вопрос будет обсужден ниже.

Формально скорость-контролирующую стадию можно выявить путем сопоставления значений **скорость-контролирующего фактора**  $CF_i$  для разных стадий брутто-процесса:

$$CF_i = (\partial \ln v_{\Sigma} / \partial \ln k_i)_{K_j, k_j, j \neq i}, \quad (19.62)$$

где  $v_{\Sigma}$  — результирующая скорость брутто-реакции,  $k_i$  является константой скорости элементарной реакции  $i$ ,  $K_j$  — константой равновесия элементарной реакции  $j$ . Скорость-контролирующей стадией является стадия с наибольшим значением  $CF_i$ .

Заметим, однако, что в общем случае выражение (19.62) содержит математический нонсенс: так как реакционные группы прямой и обратной реакций жестко зафиксированы, для элементарной реакции  $i$  всегда существует обратная ей реакция с жесткой взаимосвязью значений констант скорости прямой и обратной реакции:

$$\bar{k}_i = \bar{k}_i K_i = \bar{k}_i \exp(-\Delta_r G_i^{\circ} / RT) = \bar{k}_i \exp(A_{ri}^{\circ} / RT).$$

Здесь  $\Delta_r G_i^{\circ}$  — разность между стандартными значениями энергий Гиббса для реакционных групп прямой реакции  $i$ . В результате в выражении (19.62) математически невозможно взять производную по  $\bar{k}_i$  в условиях фиксации значения  $\bar{k}_i$ .

Таким образом, для выполнения условий математической корректности необходимо учитывать термодинамическую взаимосвязь значений некоторых констант скорости, что препятствует прямому использованию выражения (19.62).

В классической химической кинетике разрешение этой проблемы находят, разделяя все стадии брутто-процесса на две категории: быстрые обратимые (т. е. приводящие к парциальным термодинамическим равновесиям в соответствующих элементарных реакциях) и более медленные кинетически необратимые. В таком случае скорость реакции оказывается функцией параметров  $k_i$  только прямой реакции для кинетически

необратимых медленных стадий и  $K_i$  — для быстрых стадий. Как следует из предыдущего обсуждения, такое разделение стадий возможно только в ситуации, когда медленная элементарная реакция протекает вдали от термодинамического равновесия, что требует подтверждения специальным термодинамическим анализом.

Если обсуждаемое разделение всех стадий на две категории оказывается возможным, из выражения (19.62) можно получить два независимых выражения для скорость-контролирующего фактора:

$$CF_{\text{кин},i} = (\partial \ln v_{\Sigma} / \partial \ln k_i)_{k_j, K_l, j \neq i, l \neq i} \quad (19.63)$$

и

$$CF_{\text{терм},i} = (\partial \ln v_{\Sigma} / \partial \ln K_i)_{k_j, K_l, j \neq i, l \neq i} \cdot \quad (19.64)$$

Здесь символ  $CF_{\text{кин}}$  использован для обозначения влияния непосредственно кинетических параметров — констант скорости  $k_i$ , контролирующей скорость брутто-реакции. Параметр  $CF_{\text{терм}}$  отражает влияние быстрых равновесных стадий, которые контролируют скорость брутто-реакции не через кинетические, а через термодинамические параметры типа констант равновесия  $K_i$ .

В общем случае разделить *a priori* элементарные реакции на категории «быстрые» и «медленные» представляется обычно невозможным и, таким образом, проблема нахождения скорость-контролирующих стадий при известной схеме брутто-процесса оказывается достаточно неопределенной.

Последовательный подход к нахождению скорость-определяющих параметров возможен при использовании термодинамической формы записи кинетических уравнений. Это связано с тем, что параметры  $\varepsilon_{ij}$  определяются стандартными термодинамическими параметрами только переходных состояний, в то время как параметры  $\tilde{n}_i$  — только термодинамическими параметрами термализованных реактантов (которыми могут быть как «внешние» исходные и конечные реактанты, так и интермедиаты процесса). Такое разбиение скорость-определяющих параметров на две означенные категории может быть очень существенным для решения многих практически важных проблем, поскольку конкретизация общего вопроса: «Какие параметры определяют скорость процесса?» обычно сводится к вопросу: «Что является наиболее важным: энергетические параметры переходного состояния или же энергетические параметры термализованных реактантов?»

Для ответа на поставленные вопросы целесообразно анализировать два типа скорость-контролирующих факторов  $CF'$ :

1) факторы, зависящие от термодинамических параметров переходных состояний элементарных реакций  $ij$ :

$$CF'_{\text{пер},ij} = (\partial \ln v_{\Sigma} / \partial \ln \varepsilon_{ij})_{\varepsilon_{kl}, \mu_m, kl \neq ij (k,l,m=1,\dots)}; \quad (19.65)$$

2) факторы, зависящие от стандартных параметров термализованных реактантов  $A_\alpha$ :

$$CF'_{\text{терм},\alpha} = \left( \partial \ln v_\Sigma / \partial \ln \tilde{A}_\alpha^0 \right)_{\epsilon_{ij}, \mu_\beta (\beta \neq \alpha)}, \quad (19.66)$$

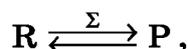
где  $\tilde{A}_\alpha^0 \equiv \exp(\mu_\alpha^0 / RT)$ .

Существенно, что в указанном виде выражения для  $CF'$  не имеют отмеченных выше математических противоречий, обусловленных жесткой взаимосвязью констант скорости прямой и обратной реакций.

Продемонстрируем использование обсуждаемого подхода для нахождения скорость-определяющих параметров на примерах стационарного протекания брутто-реакции с простыми схемами превращений.

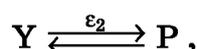
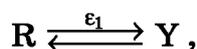
#### 19.4.5. Скорость-определяющие параметры для стационарного протекания последовательности мономолекулярных реакций

Рассмотрим простейшую стехиометрическую брутто-реакцию:



осуществляющуюся через последовательность мономолекулярных превращений интермедиатов. Здесь  $R$  и  $P$  — исходный реагент и конечный продукт, соответственно.

Если схема превращений соответствует уравнениям (19.44) и включает только один интермедиат  $Y$ :



то, как было показано выше, скорость  $v_\Sigma$  брутто-реакции описывается простым выражением

$$v_\Sigma = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} (\tilde{R} - \tilde{P}). \quad (19.67)$$

При этом очевидно, что при условии  $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$

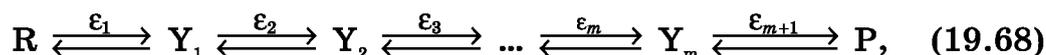
$$v_\Sigma \approx \epsilon_1 (\tilde{R} - \tilde{P}),$$

т. е. скорость-определяющей является первая стадия.

Вторая стадия становится скорость-определяющей при  $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ . При этом

$$v_\Sigma \approx \epsilon_2 (\tilde{R} - \tilde{P}).$$

В более общем случае, когда рассматриваемый брутто-процесс состоит из  $m + 1$  последовательных мономолекулярных превращений термализованных интермедиатов  $Y_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ),



стационарная скорость суммарного процесса выражается соотношением

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d [P]}{dt} = -\frac{d [R]}{dt} = \varepsilon_{\Sigma} (\tilde{R} - \tilde{P}), \quad (19.69)$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon_{\Sigma}} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_3} + \dots + \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{1}{\varepsilon_{m+1}}. \quad (19.70)$$

Первым важным следствием справедливости соотношений (19.69)–(19.70) является уже упоминавшийся вывод о том, что стационарная скорость последовательных мономолекулярных реакций не зависит от стандартных термодинамических параметров термализованных интермедиатов. Единственными параметрами, которые влияют на стационарную скорость брутто-процесса, являются химические потенциалы исходного реагента и конечного продукта, определяющие термодинамические напоры  $\tilde{R}$  и  $\tilde{P}$ , а также входящие в параметры  $\varepsilon_i$  стандартные химические потенциалы переходных состояний.

Из термодинамических параметров термализованных реагентов на скорость  $v_{\Sigma}$  в рассматриваемом примере наибольшее влияние оказывает (т. е. является скоростью-определяющим) «внешний» реагент с наибольшим значением термодинамического напора. В случае протекания брутто-реакции «слева направо» для обсуждаемого брутто-превращения этим реагентом будет исходный реагент R. Графическая интерпретация данного утверждения представлена на рисунке 19.7.

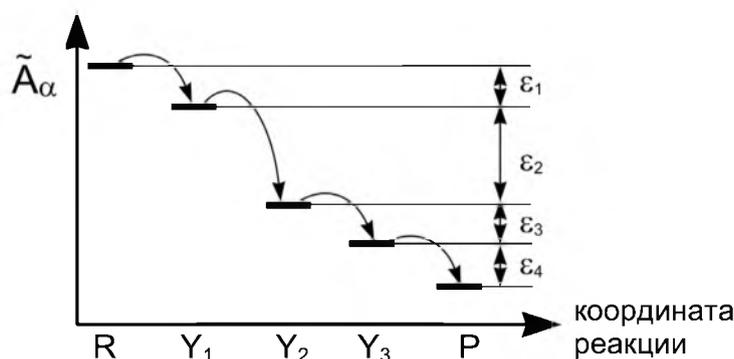


Рис. 19.7

*Пример взаимосвязи «узкого горла» брутто-процесса с падением стационарных значений термодинамических напоров. Скорость-контролирующими параметрами для данного рисунка являются значение константы  $\varepsilon_2$  и, следовательно, энергия переходного состояния для элементарной реакции  $Y_1 \rightleftharpoons Y_2$ , а также термодинамические напоры исходного реагента R и конечного продукта P*

Видно также, что скоростью-определяющей стадией для рассматриваемой схемы является стадия с минимальной величиной  $\varepsilon_i$ , т. е.  $\varepsilon_{\min}$ . Действительно, при этом  $\varepsilon_{\Sigma} \approx \varepsilon_{\min}$ . Формально можно проанализировать и легко находимое из выражения (19.65) значение  $CF'_{\text{пер},i}$ :

$$CF'_{\text{пер},i} = \partial \ln \varepsilon_{\Sigma} / \partial \ln \varepsilon_i = \partial \ln(1 / \varepsilon_{\Sigma}) / \partial \ln(1 / \varepsilon_i) =$$

$$= \frac{\varepsilon_{\Sigma}}{\varepsilon_i} \cdot \frac{\partial(1/\varepsilon_{\Sigma})}{\partial(1/\varepsilon_i)} = \frac{\varepsilon_{\Sigma}}{\varepsilon_i} = \left( \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_1} + \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_2} + \dots + \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{m+1}} \right)^{-1}. \quad (19.71)$$

Максимальное значение величины  $CF'_{nep\ i}$ , определяемое выражением (19.71), также соответствует  $\varepsilon_i$  с минимальным значением.

Существенно, что в рассматриваемой схеме скорость-определяющая стадия характеризуется максимальным перепадом значений термодинамических напоров между реагирующими партнерами.

Действительно, для последовательных мономолекулярных превращений стационарные скорости всех элементарных реакций одинаковы:

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d[P]}{dt} = v_1 = v_2 = \dots = v_{m+1} = v_i = \varepsilon_i(\tilde{n}_i - \tilde{n}_{i+1}).$$

Поэтому перепад в значениях термодинамических напоров на стадии  $i$  равен:

$$\tilde{n}_{i-1} - \tilde{n}_i \equiv \exp(\mu_{i-1}/RT) - \exp(\mu_i/RT) = \frac{v_{\Sigma}}{\varepsilon_i}.$$

Следовательно, наименьшему значению  $\varepsilon_i$  действительно соответствует максимальное значение разности  $(\tilde{n}_{i-1} - \tilde{n}_i)$ .

Максимальный перепад в термодинамических напорах, очевидно, соответствует наличию в превращениях наибольшей преграды, т. е. «узкого горла». Это узкое горло в последовательности химических превращений, соответствующее элементарной стадии с наибольшим перепадом термодинамических напоров, естественно определить как **лимитирующую стадию** брутто-процесса. Нередко наибольший перепад термодинамических напоров соответствует и наибольшему перепаду соответствующих химических потенциалов реакционных групп, участвующих в превращении. Впервые на последнюю особенность лимитирующих стадий как узкого горла превращений обратил внимание Д. Хориути.

Следует, однако, иметь в виду совершенно разные шкалы для анализа таких перепадов в определениях Д. Хориути и приведенном выше выводе. Например, в рассматриваемых примерах при  $[P] = 0$  формально  $\mu_p = -\infty$ , и поэтому перепад химических потенциалов на последней стадии рассматриваемых схем является бесконечно большим:  $\mu_m - \mu_p = \infty$ , из-за чего всегда превышает перепад потенциалов на любой иной стадии. В то же время при анализе перепадов в шкале термодинамических напоров в обсуждаемой ситуации  $\tilde{P} = 0$ , и поэтому  $\tilde{Y}_m - \tilde{P} = \tilde{Y}_m$ . Значение этой величины, конечно, может быть меньше значения напоров на стадии с наименьшим  $\varepsilon_i$ .

Отметим, что, в отличие от понятия скорость-определяющей стадии, понятие лимитирующей стадии (узкого горла) можно применять только для цепочки последовательных превращений.

В рассмотренных примерах лимитирующая («узкое горло») и скорость-определяющая стадии совпадают. Но такое совпадение может и не

иметь места. Примеры с несовпадением скорость-лимитирующей и скорость-определяющей стадий обсуждаются в разделе 22.3 для случая каталитических брутто-процессов.

Очевидно, что при наличии в рассматриваемой цепи последовательных превращений (19.68) только одной ярко выраженной лимитирующей стадии  $j$  ( $Y_{j-1} \xrightleftharpoons{\varepsilon_j} Y_j$ ) выполняется неравенство  $\varepsilon_{\text{lim}} \equiv \varepsilon_j \ll \varepsilon_i$ , где  $i \neq j$ . При этом

$$\tilde{Y}_{j-1} - \tilde{Y}_j \approx \frac{\varepsilon_{\Sigma}}{\varepsilon_j} (\tilde{R} - \tilde{P}) \approx \tilde{R} - \tilde{P}.$$

Следовательно, в обсуждаемой схеме превращений практически весь перепад в термодинамических напорах приходится только на одну лимитирующую стадию — узкое горло. При этом в случае кинетической необратимости брутто-реакции (т. е. при  $\tilde{R} \gg \tilde{P}$ )

$$\tilde{Y}_j - \tilde{Y}_{j+1} \approx \tilde{R},$$

а все стадии, предшествующие узкому горлу (лимитирующей стадии), формально можно рассматривать как находящиеся в парциальном равновесии.

Анализ скорости стехиометрических некаталитических брутто-процессов обычно не требует анализа иерархии перепадов в значениях термодинамических напоров после лимитирующей стадии. Однако такой анализ оказывается необходимым при рассмотрении каталитических превращений, когда требуется знание концентраций всех форм активного центра катализатора (см. подраздел 22.2.2). При этом допущение о парциальных равновесиях стадий после узкого горла уже может оказаться некорректным, что очевидно, например, в ситуации с нулевой концентрацией конечных продуктов каталитических брутто-превращений.

Существенно, что допущение об *a priori* кинетической необратимости каких-либо стадий брутто-процесса может привести к большим ошибкам в выявлении скорость-определяющей стадии. Покажем это на примере рассматриваемой последовательности мономолекулярных реакций.

Если, например, *a priori* сделано допущение о «кинетической необратимости» всех элементарных реакций в цепочке превращений (19.68), то прямым следствием этого предположения являются также следующие соотношения:

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_1 \tilde{R} \approx \varepsilon_2 \tilde{Y}_1 \approx \dots \approx \varepsilon_{n+1} \tilde{Y}_n.$$

В то же время поскольку, по определению,

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} \tilde{R},$$

то  $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_1$  и, следовательно, скорость-определяющей стадией всего превращения в рассматриваемой ситуации обязательно оказывается первая

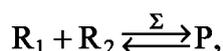
по ходу превращения реакция, которую *a priori* предположили кинетически необратимой. Видно, что данный вывод может не совпадать с результатом, полученным выше без каких-либо сделанных *a priori* предположений о кинетической необратимости отдельных стадий.

Таким образом, в общем случае априорное допущение о кинетической необратимости, например, всех стадий брутто-процесса, очевидно, является слишком грубым. Для обсуждаемого примера первая стадия была бы скоростью-определяющей, если бы выполнялись неравенства  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_i$  для всех  $i \neq 1$ .

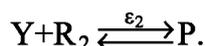
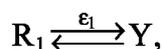
#### 19.4.6. Выявление узкого горла при наличии немономолекулярных стадий в линейном по интермедиатам брутто-превращении

Выше обсуждались выявление лимитирующей стадии (узкого горла) и ее особенности в ситуации, когда рассматриваемый брутто-процесс представляет собой цепочку последовательных мономолекулярных превращений. Тем не менее, типичны ситуации, когда в общей схеме линейного по интермедиатам брутто-процесса некоторые из стадий не являются мономолекулярными.

В качестве простейшего примера вновь рассмотрим стехиометрический брутто-процесс



протекающий по схеме превращений (19.51):



Стационарная скорость этого процесса описывается выражением (19.52):

$$V_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{d[R_2]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{R}_2 - \tilde{Y}) = \varepsilon_2(\tilde{Y} \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{P}) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{R}_2} (\tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{P}).$$

Для выявления лимитирующей стадии, т. е. узкого горла, рассматриваемого последовательного брутто-процесса надо выявить стадию с максимальным перепадом термодинамических напоров, что при наличии немономолекулярных превращений имеет свои особенности.

Необходимая для соответствующего анализа иллюстрация протекания обсуждаемого брутто-процесса в координатах текущих химических потенциалов приведена на рисунке 19.8. Обратим внимание на то, что рисунок 19.8 отображает полную энергетику брутто-процесса, учитывающую «сдвигающий» химический потенциал реагента  $\tilde{R}_2$  при отображении перепада химических потенциалов на стадии 1.

Поэтому соответствующий перепад термодинамических напоров реакционных групп, который надо рассматривать при анализе обсуждаемой схемы, составляет:

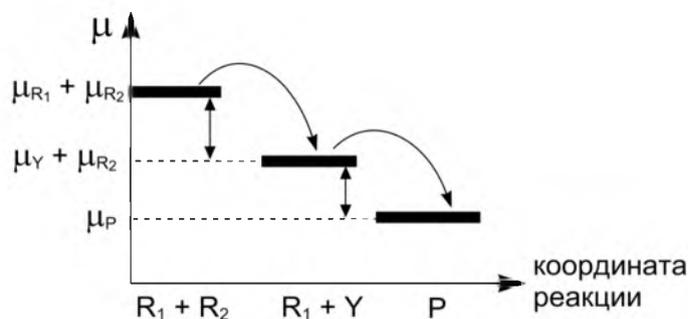


Рис. 19.8

Графическая иллюстрация стационарного протекания брутто-процесса, отображаемого схемой (19.51) в координатах текущих значений химических потенциалов

— для стадии 1:

$$\tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2 - \tilde{R} \cdot \tilde{Y} = \tilde{R}_2 \frac{V_\Sigma}{\varepsilon_1};$$

— для стадии 2:

$$\tilde{R}_2 \cdot \tilde{Y} - \tilde{P} = \frac{V_\Sigma}{\varepsilon_2}.$$

Очевидно при этом, что стадия, отвечающая максимальному перепаду термодинамических напоров в рассматриваемом случае, определяется соотношением величин  $\varepsilon_2 \tilde{R}_2$  и  $\varepsilon_1$ . Это соответствует выявлению наибольшего члена в знаменателе выражения для стационарной скорости процесса.

При условии  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 \tilde{R}_2$  узким горлом оказывается стадия 1, при условии  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 \tilde{R}_2$  — стадия 2.

Легко проверить, что при этом, как и в предыдущих примерах, узкое горло для рассматриваемой схемы совпадает со скоростью-определяющей стадией.

Существенно, что в ситуации, когда брутто-реакция протекает вдали от ее равновесия и является поэтому кинетически необратимой, наличие ярко выраженной стадии — узкого горла, т. е. выполнения неравенств  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \tilde{R}_2$  или  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2 \tilde{R}_2$  определяет кинетическую необратимость этой стадии.

Для кинетической необратимости стадии 1 необходимо выполнение неравенства

$$\tilde{R}_1 \gg \tilde{Y},$$

что обеспечивается, как следует из выражения для  $v_\Sigma$ , выполнением условия  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \tilde{R}_2$ , когда стадия 1 оказывается узким горлом. При этом одновременно возможна и кинетическая необратимость стадии 2, по-

скольку, например, в предельном случае  $\tilde{P} = 0$ , для этого требуется выполнение равенств

$$V_{\Sigma} = \varepsilon_1 \tilde{R}_1 = \varepsilon_2 \tilde{Y} \cdot \tilde{R}_2,$$

что возможно при

$$\tilde{Y} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1}{\varepsilon_2 \tilde{R}_2}.$$

#### 19.4.7. Нахождение кажущейся энергии активации стехиометрического брутто-процесса

Термодинамическая форма записи кинетических уравнений очень удобна для нахождения кажущейся энергии активации  $E_{a\Sigma}$  стехиометрических брутто-процессов с известной схемой превращений, особенно в случае кинетической необратимости брутто-процесса.

Например, если брутто-процесс (19.44) протекает слева направо и кинетически необратим в целом, т. е.  $\tilde{R} \gg \tilde{P}$ , причем  $\varepsilon_{\text{lim}}$  — наименьшая из величин  $\varepsilon_i$  в последовательности превращений, то

$$V_{\Sigma} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \varepsilon_{\text{lim}} \tilde{R}. \quad (19.72)$$

Поскольку, по определению, кажущуюся энергию активации находят из соотношения

$$E_{a\Sigma} = RT^2 \frac{d \ln V_{\Sigma}}{dT},$$

а температурная зависимость значений  $\varepsilon_{\text{lim}}$  и  $\tilde{R}$  определяются выражениями типа (19.38)–(19.41) со слабо зависящими от температуры энтальпией и энтропией соответствующих структур, для обсуждаемого примера

$$E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_{\text{lim}}^{\neq 0} - \Delta_f H_{\text{R}}^0 + RT, \quad (19.73)$$

где  $\Delta_f H_{\text{R}}^0$  и  $\Delta_f H_{\text{lim}}^{\neq 0}$  — стандартные энтальпии образования исходного реагента  $\text{R}$  и переходного состояния скорость-определяющей элементарной реакции соответственно. Иными словами, результирующую энергию активации обсуждаемого брутто-процесса определяет разность стандартной энтальпии «наивысшего» по энергии Гиббса (в ряду превращений) переходного состояния и стандартной энтальпии исходного реагента (рис. 19.9). Появление дополнительного члена  $RT$  в формуле (19.73) связано с наличием предэкспонента  $\frac{k_{\text{B}}T}{h}$  в выражении (19.36).

Заметим, что выражение (19.73) соответствует известному правилу, согласно которому кажущаяся энергия активации стационарного протекания процесса, состоящего из последовательных превращений, равна энергии активации скорость-определяющей стадии минус сумма теплот (или, что то же, плюс сумма стандартных энтальпий,  $\sum_i \Delta_f H_i^0$  предыдущих стадий, считающихся равновесными).

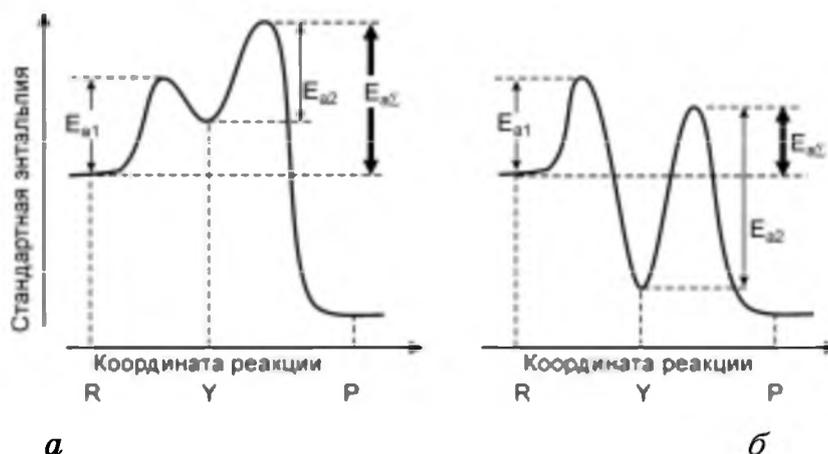


Рис 19.9

Графическая интерпретация вывода относительно величины кажущейся энергии активации  $E_{a\Sigma}$  для простейшего брутто-процесса  $R \rightleftharpoons P$  с одним интермедиатом  $Y$

( $R \xrightleftharpoons{e_1} Y \xrightleftharpoons{e_2} P$ ) в случае, когда процесс протекает «слева направо» и скорость-определяющей является вторая элементарная реакция  $Y \rightleftharpoons P$ . Варианты а и б соответствуют разным значениям энтальпий образования переходного состояния стадии  $Y \rightleftharpoons P$

Действительно, энергия активации кинетически необратимой элементарной стадии  $i$  определяется выражением:

$$E_{ai} \equiv \Delta_f H_i^{\neq 0} - \Delta_f H_i^0 + RT,$$

где  $\Delta_f H_i^0$  — энтальпия образования исходного реагента (группы реагентов) для этой стадии. Если эта стадия является скорость-определяющей, то, по определению,

$$E_{ai} = E_{alim},$$

и из выражения (19.73) следует:

$$E_{a\Sigma} = E_{alim} + \Delta_f H_i^0 - \Delta_f H_R^0 \equiv E_{alim} + \sum_i \Delta_r H_i^0. \quad (19.74)$$

Данный вывод можно получить и с помощью классической химической кинетики: так как все стадии, предшествующие узкому горлу, можно считать находящимися в парциальном равновесии (см. разд. 19.4.4), то при протекании брутто-реакции (19.68) слева направо эффективная классическая константа скорости такой реакции выражается соотношением:

$$\vec{k}_{\Sigma} = \prod_i K_i \vec{k}_{lim}, \quad (19.75)$$

где символ  $\prod_i K_i$  означает произведение констант скорости всех стадий, предшествующих скорость-лимитирующей, а  $\vec{k}_{lim}$  — классическая константа скорости стадии узкого горла для протекания реакции слева

направо. Очевидно, что для выражения (19.75) кажущаяся энергия активации описывается выражением (19.74).

Заметим, что кажущаяся энергия активации брутто-процесса может быть меньше энергии активации элементарных стадий, составляющих этот брутто-процесс (см. рис. 19.9б).

*19.4.8. Примеры выявления скорость-определяющих стадий, скорость-определяющих параметров и кажущейся энергии активации для простых схем брутто-превращений*

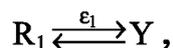
Ниже рассмотрено несколько простых примеров нахождения скорость-определяющих стадий в схемах последовательных превращений, как линейных, так и нелинейных относительно интермедиатов.

**Пример 19.4.1.** Схема превращений, линейных относительно интермедиата.

Найдем скорость-определяющие параметры для рассмотренной ранее (см. уравнения (19.50)–(19.51)) простой бимолекулярной брутто-реакции



где  $R_1$  и  $R_2$  — исходные реагенты, а  $P$  — конечный продукт, в случае, когда механизм брутто-реакции описывается простой схемой (19.51):



где  $Y$  — термализованный интермедиат.

В соответствии с (19.52)–(19.53), стационарная скорость этой брутто-реакции в общем случае описывается выражением:

$$V_{\Sigma} \equiv \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{d[R_2]}{dt} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{R}_2} (\tilde{R}_1 \tilde{R}_2 - \tilde{P}).$$

Очевидно, что скорость-определяющую стадию легко найти сопоставлением слагаемых в знаменателе приведенного выражения.

При  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \tilde{R}_2$

$$V_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_1}{\tilde{R}_2} (\tilde{R}_1 \tilde{R}_2 - \tilde{P}),$$

т. е. скорость-определяющей является первая стадия.

В случае  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2 \tilde{R}_2$

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 (\tilde{R}_1 \tilde{R}_2 - \tilde{P}),$$

и скорость-определяющей является вторая стадия.

Найдем кажущуюся энергию активации в случае, когда брутто-реакция протекает вдали от равновесия,

т. е. при  $|A_{r\Sigma}| \equiv |\mu_{R_1} + \mu_{R_2} - \mu_P| > RT$ .

Если при этом брутто-реакция протекает «слева направо», то  $\tilde{R}_1\tilde{R}_2 \gg \tilde{P}$  и  $\tilde{R}_1\tilde{R}_2 - \tilde{P} \approx \tilde{R}_1\tilde{R}_2$ .

Поэтому если скорость-определяющей стадией является первая элементарная реакция, то

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_1 \tilde{R}_1$$

и

$$E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_i^{\neq 0} - \Delta_f H_{R_1}^0 + RT.$$

Очевидно, что данное выражение для  $E_{a\Sigma}$  эквивалентно выражению для энергии активации  $E_{a1}$  первой элементарной стадии, так как

$$E_{a1} = \Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_{R_1}^0 + RT.$$

Если скорость-определяющей стадией является вторая элементарная реакция, то

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 \tilde{R}_1 \tilde{R}_2$$

и

$$E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_2^{\neq 0} - \Delta_f H_{R_1}^0 - \Delta_r H_{R_2}^0 + RT. \quad (19.76)$$

В этом случае кажущаяся энергия активации не равна энергии активации скорость-определяющей стадии. Действительно, в соответствии с определением энергии активации элементарной реакции, энергия активации для элементарной стадии 2 равна:

$$E_{a2} = \Delta_f H_2^{\neq 0} - \Delta_f H_Y^0 - \Delta_f H_{R_2}^0, \quad (19.77)$$

что не совпадает с соотношением (19.76).

Однако видно, что

$$E_{a\Sigma} = E_{a2} + \Delta_f H_Y^0 - \Delta_f H_{R_1}^0 \equiv E_{a2} + \Delta_r H_{R_1, Y}^0,$$

где  $\Delta_r H_{R_1, Y}^0 \equiv \Delta_f H_Y^0 - \Delta_f H_{R_1}^0$  — энтальпия стадии 1. Таким образом, и в данном примере энергия активации равна сумме энергии активации скорость-определяющей стадии и стандартной энтальпии предшествующей стадии.

В случае, когда брутто-реакция осуществляется «справа налево» и система находится вдали от равновесия,

$$\tilde{R}_1\tilde{R}_2 - \tilde{P} \approx -\tilde{P}.$$

Поэтому, если скорость-определяющей является стадия 1,

$$V_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} \approx -\varepsilon_1 \frac{\tilde{P}}{\tilde{R}_2}$$

(знак «-» отражает направление протекания реакции).

При этом:

$$E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_P^0 + \Delta_f H_{R_2}^0 + RT \equiv (\Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_Y^0 + RT) + \\ + (\Delta_f H_Y^0 - \Delta_f H_{R_2}^0 - \Delta_f H_P^0) \equiv E_{a1}^- + \Delta_r H_{P,R_2,Y}^0,$$

где  $E_{a1}^-$  обозначает энергию активации элементарной реакции 1 при ее протекании «справа налево», т. е. от Y к  $R_1$ , а  $\Delta_r H_{P,R_2,Y}^0$ , как и ранее, — тоже стандартная энтальпия предшествующей стадии, которой в рассматриваемом случае является стадия 2 «справа налево».

Если при таком же направлении брутто-процесса скорость-определяющей является элементарная реакция 2, то

$$V_\Sigma = \frac{d[P]}{dt} \approx -\epsilon_2 \tilde{P}$$

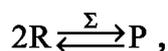
и

$$E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_2^{\neq 0} - \Delta_f H_P^0 + RT \equiv E_{a2}^-,$$

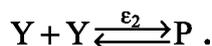
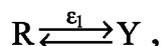
где  $E_{a2}^-$  — энергия активации элементарной реакции 2 при ее протекании «справа налево».

**Пример 19.4.2.** Схема превращений, нелинейных относительно интермедиата.

Найдем скорость-определяющую стадию для рассмотренной выше простой брутто-реакции (19.55)



протекающей по схеме (19.56), нелинейной относительно интермедиата Y:



Из соотношения (19.57) однозначно следует, что в ситуации

$$\epsilon_1 \ll 4\epsilon_2 \tilde{R}$$

скорость-определяющей является стадия 1. Указанное неравенство эквивалентно соотношению

$$\epsilon_1 \tilde{R} \ll 4\epsilon_2 \tilde{R}^2,$$

означающему, что при  $\delta \approx \tilde{R}$  потенциальная «пропускная способность» у элементарной реакции 1 меньше, чем у реакции 2.

Если при этом брутто-процесс протекает «слева направо» и вдали от равновесия, то  $\tilde{R}^2 \gg \tilde{P}$ , и поэтому

$$V_\Sigma \approx \frac{\epsilon_1}{2} \tilde{R}.$$

При этом

$$E_{a\Sigma} = \Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_R^0 + RT \equiv E_{a1},$$

где  $E_{a1}$  — энергия активации первой элементарной стадии, которая является скорость-определяющей.

Если  $\varepsilon_1 \gg 4\varepsilon_2 \tilde{R}$ , то скорость-определяющей является вторая реакция.

При этом при протекании реакции «слева направо» вдали от термодинамического равновесия из соотношения (19.58) следует, что

$$\delta = \delta_2 \approx \left( \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} \right) \left\{ 1 - 1 + \frac{1}{2} \frac{\tilde{R}^2}{\left( \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} \right)^2} \right\} \approx \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \tilde{R}^2,$$

и поэтому

$$V_\Sigma \approx \varepsilon_2 \tilde{R}^2.$$

Отсюда:

$$E_{a\Sigma} = \Delta_f H_2^{\neq 0} - 2\Delta_f H_R^0 + RT \equiv (\Delta_f H_2^{\neq 0} - 2\Delta_f H_Y^0 + RT) + \\ + (2\Delta_f H_Y^0 - 2\Delta_f H_R^0) = E_{a2} + 2\Delta_r H_{R,Y}^0,$$

где  $E_{a2} \equiv \Delta_f H_2^{\neq 0} - 2\Delta_f H_Y^0 + RT$  — энергия активации второй элементарной стадии (для направления «слева направо»), а  $\Delta_r H_{R,Y}^0 \equiv \Delta_f H_Y^0 - \Delta_f H_R^0$  — стандартная энтальпия предшествующей реакции  $R \rightleftharpoons Y$ .

Таким образом, в рассматриваемом случае кажущаяся энергия активации брутто-процесса равна энергии активации скорость-определяющей стадии плюс удвоенная энтальпия предшествующей стадии.

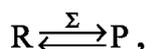
Аналогично можно найти и кажущиеся энергии активации при протекании рассматриваемого процесса «справа налево».

Как уже отмечалось выше, стехиометрия рассмотренной брутто-реакции (19.50) при  $R_1 = R_2 = R$  полностью аналогична стехиометрии брутто-реакции (19.55). Тем не менее, в силу различия механизмов этих брутто-реакций результирующие значения  $E_{a\Sigma}$  у них оказываются разными.

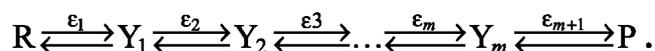
#### 19.4.9. Смена скорость-определяющей стадии стехиометрического брутто-процесса при изменении температуры и иных внешних параметров. Кинетический компенсационный эффект

Константы скорости элементарных процессов, составляющих стехиометрический брутто-процесс, как правило, по-разному зависят от температуры. Поэтому вполне возможны ситуации, когда изменение температуры приводит к смене скорость-определяющей стадии и, соответственно, скорость-определяющих параметров брутто-процесса.

Рассмотрим следствие таких изменений на простейшем примере об-суждавшегося ранее брутто-превращения



состоящего из последовательности  $m + 1$  мономолекулярных превраще-ний (19.68):



Стационарная скорость такого превращения равна

$$V_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} (\tilde{R} - \tilde{P}),$$

где  $\varepsilon_{\Sigma}$  — эффективная усеченная константа скорости, определяемая уравнением

$$\frac{1}{\varepsilon_{\Sigma}} = \sum_{i=1}^{m+1} \frac{1}{\varepsilon_i}.$$

Скорость-определяющим параметром в этом случае является усечен-ная константа скорости  $\varepsilon_i$  с наименьшим значением  $\varepsilon_{\min} = \min\{\varepsilon_i\}$ ,  $i = 1, \dots, m + 1$ . При этом в случае, когда  $\varepsilon_{\lim}$  намного меньше значений  $\varepsilon_i$  для других стадий,  $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_{i_{\min}}$ .

Поскольку температурная зависимость параметров  $\varepsilon_i$  определяется выражением (19.37),

$$\varepsilon_i(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{S_i^{\neq 0}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_f H_i^{\neq 0}}{RT}\right), \quad (19.78)$$

в случае различия энтальпий образования активированного комплек-са  $\Delta_f H_i^{\neq 0}$  для разных элементарных стадий процесса изменение темпера-туры может привести к смене скорость-определяющей стадии. Напри-мер, рост температуры приводит к наиболее быстрому росту  $\varepsilon_i$  для стадии с наибольшим  $\Delta_f H_i^{\neq 0}$ .

Действительно, пусть при температуре  $T_1$  выполняется неравенство  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , но энтальпия образования переходного состояния у стадии 1 больше, чем у стадии 2. При этом при повышении температуры до значе-ния  $T_2$  выше «изокинетической температуры»  $T^*$ , соответствующей ра-венству  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ :

$$\varepsilon_1(T^*) = \varepsilon_2(T^*), \quad (19.79)$$

значение константы скорости  $\varepsilon_1$  стадии 1 превзойдет значение констан-ты  $\varepsilon_2$  для стадии 2 (см. рис. 19.10a). Поэтому если при температуре  $T_1$  стадия 1 была скорость-определяющей («lim 1»), то при температуре  $T_2$  выше изокинетической температуры  $T_1^*$  скорость-определяющей ока-жется стадия 2 («lim 2»).

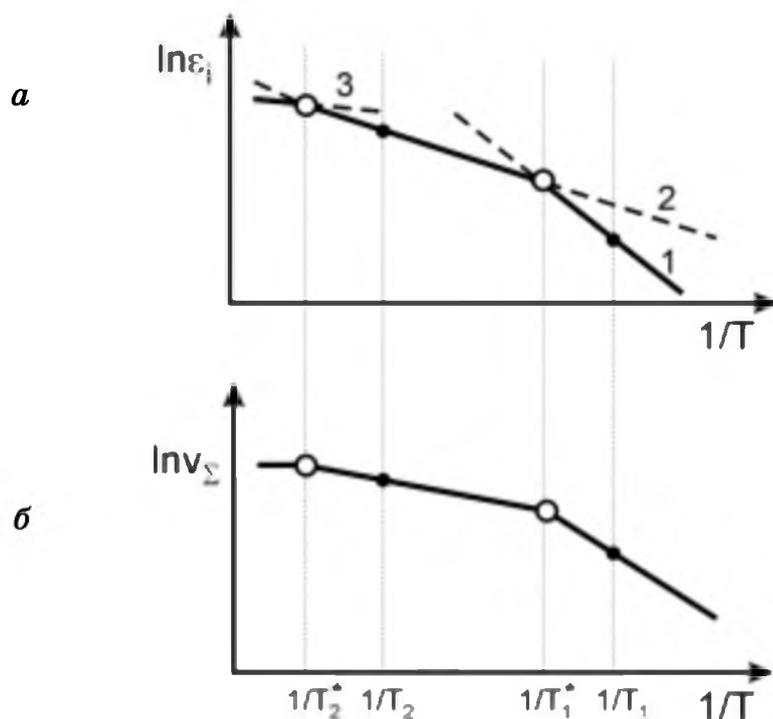


Рис. 19.10

Аррениусовские графики, иллюстрирующие возникновение кинетического компенсационного эффекта при переходе температуры через изокинетические точки  $T_1^*$  и  $T_2^*$ :

*a* — изменение значений  $\epsilon_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), *б* — соответствующие изменения значений  $v_\Sigma$

При этом в точке  $T_1^*$  будет наблюдаться излом в температурной зависимости результирующей скорости  $v_\Sigma$  (рис. 19.10б), соответствующий изменению (для рассматриваемого примера) кажущейся энергии активации  $E_{a\Sigma}$  всего брутто-процесса, поскольку в случае кинетической необратимости брутто-процесса, т. е. при ( $\tilde{R} \gg \tilde{P}$ ),  $E_{a\Sigma i} = E_{a\text{lim}i} + \Delta_r H_{R,Y\text{lim}i}^\circ$ .

Действительно, если при  $T_1 < T_1^*$  кажущаяся энергия активации  $E_{a\Sigma}$  была равна  $E_{a\Sigma 1}$ , то при  $T_2 > T_1^*$  кажущаяся энергия активации изменится и будет равной  $E_{a\Sigma 2}$ . Конечно, на самом деле смена скорость-лимитирующих стадий происходит не скачкообразно, а достаточно плавно; тем не менее в эксперименте этого обычно не замечают.

Результирующую скорость анализируемого брутто-процесса обычно представляют в виде

$$V_\Sigma = k_\Sigma [R] = k_\Sigma^\circ \exp\left(-\frac{E_{a\Sigma}}{RT}\right) \cdot [R],$$

где  $k_\Sigma^\circ$  — температурно-независимый предэкспонент. Поэтому при переходе через изокинетическую температуру  $T_1^*$  в силу равенства скоростей в этой точке мы получим:

$$\ln k_{\Sigma 1}^0 - \frac{E_{a\Sigma 1}}{RT_1^*} = \ln k_{\Sigma 2}^0 - \frac{E_{a\Sigma 2}}{RT_1^*}.$$

В сложном процессе при продолжении поднятия температуры возможна следующая смена скорость-определяющей стадии 2 на стадию 3 при превышении следующей изокинетической температуры  $T_2^*$  до  $T_3 > T_2^*$  (см. рис. 19.10) и т. д. наблюдается то же самое. Поэтому в силу, как правило, достаточно небольших различий в температурах проведения эксперимента и благодаря этому возможных значений  $T_i^*$ , в целом мы получим приближенное соотношение

$$\ln k_{\Sigma}^0 \approx \gamma E_{a\Sigma} + \text{const}, \quad (19.80)$$

где  $\gamma = 1/RT^*$ . При  $T^*$ , лежащих в диапазоне 300–500 К, и измерении  $E_{a\Sigma}$  в кДж/моль значение  $\gamma$  достаточно постоянно и лежит в диапазоне  $\gamma \approx 0,3-0,4$ .

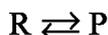
Соотношение (19.80) получило название **кинетического компенсационного эффекта**: изменение энергии активации «компенсируется» достаточно строго детерминированным изменением предэкспонента эффективной константы скорости. Очевидно однако, что истинная причина возникновения компенсационного эффекта заключается в непрерывности изменения результирующей скорости брутто-процесса  $v_{\Sigma}$  при непрерывном изменении внешних параметров протекания процесса (в рассматриваемом случае — температуры) даже при смене скорость-определяющей стадий.

Сходные «компенсационные» эффекты могут наблюдаться при смене скорость-определяющих стадий и в более сложных схемах брутто-превращений, происходящих при изменении не только температуры, но и, возможно, концентрации «внешних» по отношению к интермедиатам реактантов. Более того, кинетические компенсационные эффекты нередко наблюдают и при исследовании химических превращений с участием серии гомологических реагентов, катализаторов и т. п. Природа возникновения компенсационных эффектов в последнем случае подробно рассмотрена в [8] и, как правило, связана с особенностью проведения экспериментов с помощью устройств, характеризующихся определенной чувствительностью.

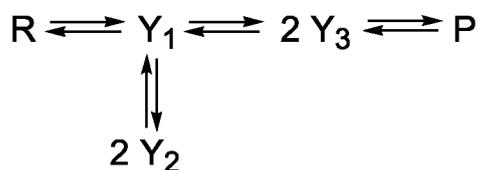
#### *19.4.10. Примеры качественного анализа некоторых особенностей протекания стехиометрических брутто-процессов*

Рассмотренные выше приемы совместного кинетико-термодинамического анализа протекания брутто-процессов, описываемых различными схемами элементарных превращений, с успехом можно использовать для качественного анализа состояния интермедиатов в ходе, например, стационарного по интермедиатам состояния реакционной схемы. Покажем это на нескольких конкретных примерах.

**Пример 19.4.3.** Рассмотрим газофазную стехиометрическую брутто-реакцию



с  $A_{\Sigma} = 5$  кДж/моль, которая протекает «слева направо» и осуществляется по схеме:



где  $Y_i$  — интермедиаты, а реакция  $Y_1 \rightleftharpoons 2Y_3$  — скорость-определяющая.

Найдем для стационарного состояния:

- 1) соотношение химических потенциалов интермедиатов;
- 2) соотношение концентраций интермедиатов.

Отметим, что в стационарных по интермедиатам условиях  $\tilde{Y} = \tilde{Y}_2^2$ , что соответствует наличию динамического (парциального) равновесия для превращения  $Y_1 \rightleftharpoons 2Y_2$ . Поэтому в случае протекания реакции «слева направо» в силу необходимости понижения термодинамических напоров в цепочке превращений выполняются соотношения:

$$\mu_R > \mu_{Y_1} = 2\mu_{Y_2} > 2\mu_{Y_3} > \mu_P.$$

Зная значения стандартных химических потенциалов реагентов, из приведенных неравенств для химических потенциалов можно найти и взаимосвязь стационарных концентраций интермедиатов. Для этого в термодинамически идеальных системах следует использовать соотношение

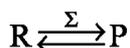
$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln c_{\alpha}$$

и значение  $\mu_{\alpha}^{\circ} = \Delta_f H_{A_{\alpha}}^{\circ}(T) - T \cdot S_{fA_{\alpha}}^{\circ}(T)$  из термодинамических справочников.

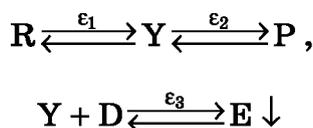
Выясним также, существует ли в рассматриваемой схеме кинетически необратимая стадия, если температуры протекания процесса  $T_1 = 300$  К и  $T_2 = 1000$  К.

Для этого вычислим значения  $RT$  для обеих температур:  $RT_1 = 2,49$  кДж/моль, а  $RT_2 = 8,31$  кДж/моль. Поскольку для первой ситуации  $A_{r1} \geq RT$ , а для второй  $A_{r2} < RT$ , можно сделать вывод о том, что в первом случае какая-то из элементарных стадий действительно является кинетически необратимой, в то время как для второго случая необходимо учитывать кинетическую обратимость всех стадий.

**Пример 19.4.4.** Пусть брутто-реакция.



описывается схемой



и протекает в растворе с образованием побочного твердого продукта Е. Здесь R и P — исходные реагент и конечный продукт для брутто-превращения, Y — интермедиат, D — внешний реагент.

Выясним, при каких соотношениях концентраций компонентов при стационарном в отношении интермедиата Y протекании процесса твердое вещество Е не образуется. Для этого прежде всего запишем условие стационарности для интермедиата Y:

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{\text{R}} - \tilde{\text{Y}}) - \varepsilon_2(\tilde{\text{Y}} - \tilde{\text{P}}) - \varepsilon_3(\tilde{\text{Y}} \cdot \tilde{\text{D}} - \tilde{\text{E}}) = 0.$$

Отсюда

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = \varepsilon_3(\tilde{\text{Y}} \cdot \tilde{\text{D}} - \tilde{\text{E}}).$$

Поскольку Е — твердое вещество, то в силу постоянства химического потенциала для чистого твердого вещества значение  $\tilde{\text{E}} = \text{const}$ .

Очевидно, что вещество Е не будет формироваться, когда значение сродства для третьей стадии  $A_{r_3} < 0$ . В нашем случае это соответствует также неравенству  $\frac{d[\text{E}]}{dt} < 0$ .

В стационарном по веществу Y состоянии

$$\tilde{\text{Y}} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{\text{R}} + \varepsilon_2 \tilde{\text{P}} + \varepsilon_3 \tilde{\text{E}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{\text{D}}}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{E}]}{dt} &= \varepsilon_3 \left( \frac{(\varepsilon_1 \tilde{\text{R}} + \varepsilon_2 \tilde{\text{P}} + \varepsilon_3 \tilde{\text{E}}) \tilde{\text{D}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{\text{D}}} - \tilde{\text{E}} \right) = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{\text{D}}} \{ \varepsilon_1 \tilde{\text{R}} \cdot \tilde{\text{D}} - \varepsilon_2 \tilde{\text{P}} \cdot \tilde{\text{D}} - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tilde{\text{E}} \} = \\ &= \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{\text{D}}} \{ \varepsilon_1 (\tilde{\text{R}} \cdot \tilde{\text{D}} - \tilde{\text{E}}) + \varepsilon_2 (\tilde{\text{P}} \cdot \tilde{\text{D}} - \tilde{\text{E}}) \}. \end{aligned}$$

Знак данного выражения зависит от знака выражения в скобках. Поэтому компонент Е не образуется при

$$\varepsilon_1 (\tilde{\text{R}} \cdot \tilde{\text{D}} - \tilde{\text{E}}) + \varepsilon_2 (\tilde{\text{P}} \cdot \tilde{\text{D}} - \tilde{\text{E}}) < 0$$

или, что то же,

$$(\varepsilon_1 \tilde{\text{R}} + \varepsilon_2 \tilde{\text{P}}) \tilde{\text{D}} < (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tilde{\text{E}}.$$

## 19.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИЛЫ В СИСТЕМАХ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

Реальные системы нередко обладают пространственной неоднородностью по значениям некоторых термодинамических параметров (давлению, температуре, концентрации компонентов и т. п.). Такие системы очевидно неравновесны в термодинамическом отношении, и в них возможно возникновение потоков вещества, теплоты, электричества и т. д. Очевидно, что потоки этих параметров имеют направленность в пространстве, т. е. являются векторными величинами. Математические процедуры нахождения аналитических выражений для термодинамических сил, действующих в неизотропных системах, находятся вне основных задач данного курса и подробно рассмотрены в упомянутом выше учебнике В. Пармона и других учебниках по термодинамике неравновесных процессов.

Здесь мы приводим лишь результаты соответствующих расчетов для нескольких типичных ситуаций.

### Перенос теплоты за счет теплопроводности в твердом теле

В случае пренебрежения изменением объема твердого тела вследствие теплового расширения и отсутствия потока вещества в твердом теле плотность потока энтропии  $\vec{J}_S$ , вызванного теплопереносом, оказывается связанной с плотностью потока теплоты через тело  $\vec{J}_Q$ :

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_Q}{T},$$

где  $T$  — температура тела в точке наблюдения потоков. Отметим, что оба потока являются векторными величинами.

Плотность источника энтропии, т. е. локальная скорость производства энтропии за счет рассматриваемого процесса, при этом равна

$$\sigma_S = \left( \vec{J}_Q, \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \right).$$

Здесь  $\vec{\nabla} \varphi = \text{grad} \varphi \equiv \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \vec{e}_i$  — градиент некоторой скалярной величины  $\varphi$ ,  $\vec{e}$  — единичный вектор с компонентами  $e_i$  вдоль осей координат ( $i = 1, 2, 3$ ).

Так как из определения термодинамической силы в случае векторных величин потока и термодинамической силы справедливо соотношение

$$\sigma \equiv \sigma_S = \frac{1}{T} \vec{J}_Q \vec{X}_Q \equiv \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 J_{Qi} X_{Qi}$$

получаем:

$$X_Q = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \vec{\nabla} T$$

или, что то же,

$$X_{Qi} = -\frac{1}{T} \nabla_i T = -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}.$$

Здесь термодинамическая сила  $\vec{X}_Q$  — вектор, а  $X_{Qi}$  — ее декартова компонента, соответствующая декартовой координате  $i$  потока теплоты  $\vec{J}_Q$ .

Привлекая установленные многовековым опытом соотношения между потоками теплоты и градиентами температуры, можно показать, что в соответствии со вторым началом термодинамики всегда  $\sigma_s \geq 0$ .

Действительно, в соответствии с законом теплопроводности Фурье,

$$\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности.

Отсюда:

$$\sigma = \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla} T, \vec{\nabla} T) \geq 0.$$

Поскольку из повседневного опыта, лежащего в основе второго начала термодинамики, известно, что всегда  $\lambda \geq 0$ , получаем:  $\sigma \geq 0$ .

Для всей системы в целом также:

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dv = \int_V \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla} T)^2 dv \geq 0.$$

### Перенос вещества за счет диффузии в конденсированной фазе

Если диффундирующее вещество характеризуется локальными значениями молярной концентрации  $c'$  и соответствующего химического потенциала  $\mu$ , то, пренебрегая изменением внутренней энергии  $dU$  и работой  $pdV$ , совершаемой при диффузии вещества, плотность потока энтропии,  $\vec{J}_S$ , сопровождающего поток диффундирующего вещества  $\vec{J}_c$ , оказывается равной величине

$$\vec{J}_S = -\frac{\mu}{T} \vec{J}_c,$$

а локальная скорость производства энтропии —

$$\sigma_S = -\left( \vec{J}_c, \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right) \equiv \frac{1}{T} \vec{J}_c \vec{X}_c.$$

Поэтому вызывающая поток вещества  $\vec{J}_c$  термодинамическая сила  $\vec{X}_c$  тоже является вектором и выражается соотношением:

$$\vec{X}_c = -T\vec{\nabla} \frac{\mu}{T}.$$

Существенно, что, как и в рассмотренном выше примере, поток  $\vec{J}_c$  пропорционален градиенту некоторой величины, а именно градиенту отношения  $\mu/T$ .

Проверим, что в рассматриваемом примере  $\sigma_s > 0$ . По закону диффузии Фика,

$$\vec{J}_c = -D\vec{\nabla}c,$$

где  $D \geq 0$  — коэффициент диффузии, одинаковый для молярной и мольной концентраций. Поскольку для термодинамически идеальных систем  $\mu = \mu^0 + RT \ln c$ , и поэтому  $c = \exp\{(\mu - \mu^0)/RT\}$ , в изотермической системе  $c$  не зависящим от концентрации коэффициентом диффузии  $D$

$$\vec{J}_c = -D\vec{\nabla} \exp\{(\mu - \mu^0)/RT\} = -\left(\frac{D}{R}\right) \exp\{(\mu - \mu^0)/RT\} \vec{\nabla} \frac{\mu}{T}. \quad (19.81)$$

Очевидно поэтому, что и для диффузии вследствие  $D \geq 0$  выполняется соотношение  $\sigma_s \geq 0$ .

### Протекание электрического тока в твердом проводнике

Локальное значение удельной мощности выделения теплоты  $dq/dt$  в расчете на единицу объема твердого проводника при протекании через него электрического тока плотностью  $\vec{j}$  описывается законом Джоуля\*:

$$\frac{dq}{dt} = -\vec{j} \cdot \vec{\nabla}\phi \equiv \vec{j} \cdot \vec{E}.$$

Здесь  $\vec{\nabla}\phi$  — градиент потенциала электрического поля  $\phi$  в проводнике, по определению равный локальному значению напряженности электрического поля  $\vec{E}$ , взятому с отрицательным знаком. Таким образом, локальная скорость производства энтропии при этом:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{T} \vec{j} \cdot \vec{E} = \frac{1}{T} \vec{J}_e \cdot \vec{X}_e,$$

то есть поток электричества (вектор) соответствует плотности тока:

$$\vec{J}_e = \vec{j},$$

---

\* Джеймс Прейскотт Джоуль (*James Prescott Joule*), 1818–1889, — выдающийся английский физик, внесший значительный вклад в становление термодинамики. Один из создателей концепции всеобщего сохранения энергии. Открыл связь между величиной постоянного тока, текущего через проводник с определенным сопротивлением, и выделяющимся при этом количеством теплоты.

а термодинамическая движущая сила процесса переноса электричества соответствует напряженности электрического поля:

$$\vec{X}_e = \vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi.$$

Известно, что в силу справедливости закона Ома\*\*  $\vec{j} = \gamma\vec{E}$ , где  $\gamma$  — коэффициент мольной электропроводности образца. Поэтому вследствие неотрицательных величин коэффициентов электропроводности  $\gamma$  также обязательно выполняется соотношение  $\sigma_s \geq 0$ .

### Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений

1. Какие дополнительные (по отношению к трем «началам» классической равновесной термодинамики) предположения используются в построении теории термодинамики неравновесных процессов?

2. Дайте определение потоку термодинамического параметра и движущей силы, вызывающей этот поток. Какова пространственная размерность термодинамических сил?

3. В каких случаях можно использовать понятие термодинамической силы для протекания химической реакции?

4. В чем смысл разделения химических процессов на стехиометрический брутто-процесс и элементарные стадии, а реагентов — на исходные реагенты, конечные продукты и промежуточные продукты-интермедиаты?

5. Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов (т. е. кинетико-термодинамического анализа) является более предпочтительным, чем применение методов традиционного «чисто кинетического» описания? Почему? Как удаленность от термодинамического состояния проявляется в химической кинетике?

6. Почему при совместном кинетико-термодинамическом анализе сложных процессов желательно выделить стехиометрическую брутто-реакцию и превращения интермедиатов? Сколько кинетически необратимых стадий может быть в стационарной брутто-реакции со сродством 10 кДж/моль? Температура системы 300 К.

7. В чем заключается особенность «термодинамической формы» записи кинетических уравнений? Что представляют из себя параметры, используемые для такой записи, и как они связаны с традиционными параметрами, используемыми в химической кинетике? Когда такая форма кинетических уравнений является особенно полезной?

---

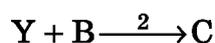
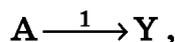
\* *Георг Симон Ом (Georg Simon Ohm) (1789–1854)* — выдающийся немецкий физик. Теоретически вывел и экспериментально подтвердил закон, выражающий связь между силой постоянного тока в цепи, напряжением и сопротивлением.

8. На примере мономолекулярной обратимой реакции  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  покажите, что вблизи равновесия полная скорость  $v$  реакции пропорциональна скорости реакции  $A$ . Как идентифицируется близость реакции к равновесию?

9. Для некоторой сложной кинетической схемы необходимо рассчитать зависимость от времени концентраций реактантов, участвующих в химических превращениях. Могут ли при этом быть полезными методы термодинамики неравновесных процессов? Почему?

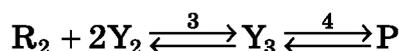
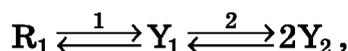
10. Необходимо рассчитать кинетику брутто-реакции  $A \xrightarrow{\Sigma} B$ , происходящей по механизму  $A \xrightarrow{1} Y \xrightarrow{2} B$  с константами скорости  $k_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^7 \text{ с}^{-1}$ . В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

11. Необходимо рассчитать кинетику брутто-реакции  $A + B \xrightarrow{\Sigma} C$ , происходящей по механизму:



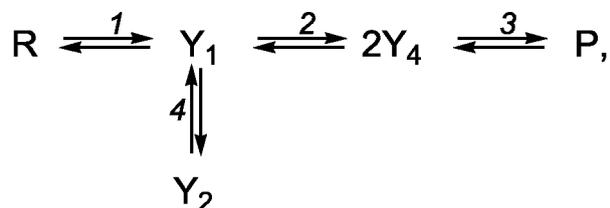
с константами скорости  $k_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

12. Напишите выражение для скорости производства энтропии для брутто-реакции  $R_1 + R_2 \xrightleftharpoons{\Sigma} P$ , осуществляющейся по схеме:



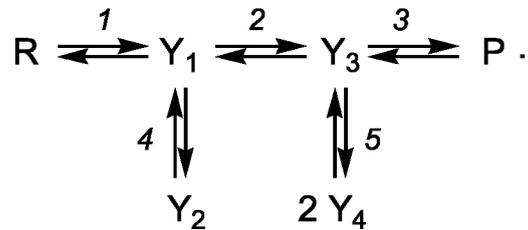
в (1) стационарном и (2) нестационарном состояниях по интермедиатам  $Y_i$ .

13. Найдите в термодинамической записи скорость стехиометрического брутто-процесса  $R \xrightleftharpoons{\Sigma} P$ , осуществляющегося по механизму:



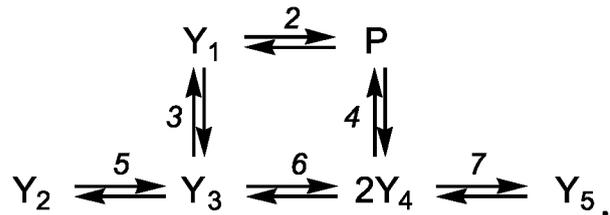
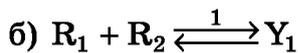
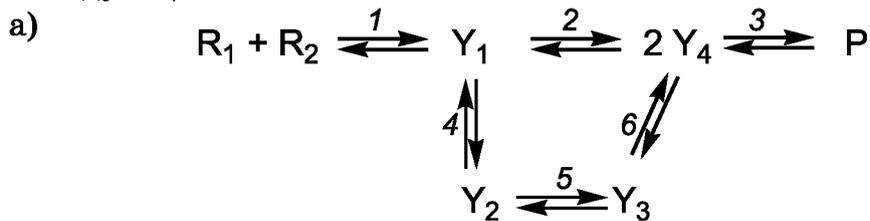
где  $Y_i$  — интермедиаты.

14. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации для компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента  $R$  в продукт  $P$ ?



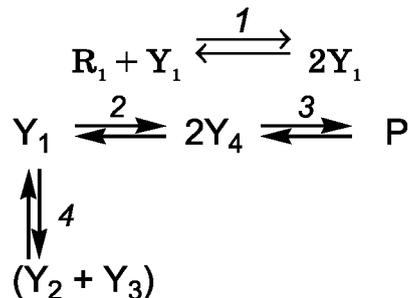
Здесь  $Y_i$  — промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. При каких условиях в этой схеме присутствуют скорость-необратимые стадии?

15. Найдите, как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов  $R_1$  и  $R_2$  в продукт  $P$  в процессах, отображаемых следующей схемой:



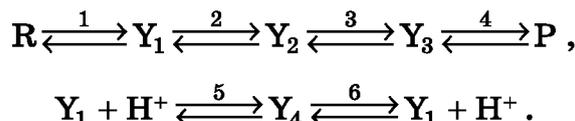
Здесь  $Y_i$  — промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии в стационарном и нестационарных по  $[Y_i]$  условиях. Присутствуют ли в данной схеме скорость-необратимые стадии при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции  $R_1 + R_2 \xrightleftharpoons{\Sigma} P$  равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

16. Найдите, как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента  $R$  в продукт  $P$  в процессе, отображаемом схемой:



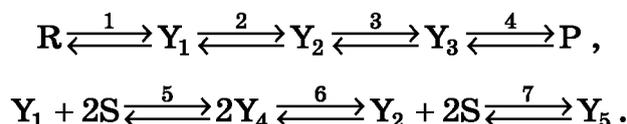
Здесь  $Y_i$  — промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости накопления продукта  $P$  и скорости производства энтропии. Присутствуют ли в данной схеме скорость-необратимые стадии при температуре 800 К, если сродство брутто-реакции  $R \xrightleftharpoons{\Sigma} P$  равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

17. Найдите, как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента  $R$  в продукт  $P$  в процессе, отображаемом схемой:



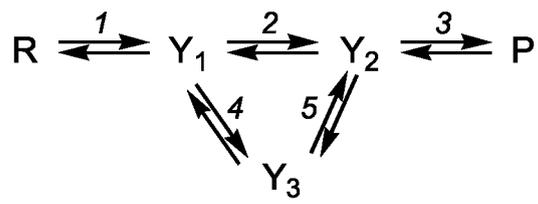
Здесь  $Y_i$  — промежуточные соединения,  $H^+$  — протон из растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости целевого процесса и скорости производства энтропии. Присутствуют ли в данной схеме скорость-необратимые стадии при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции  $R \xrightleftharpoons{\Sigma} P$  равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль? Напишите уравнение для скорости этого процесса.

18. Найдите, как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента  $R$  в продукт  $P$  в процессе, отображаемом схемой:

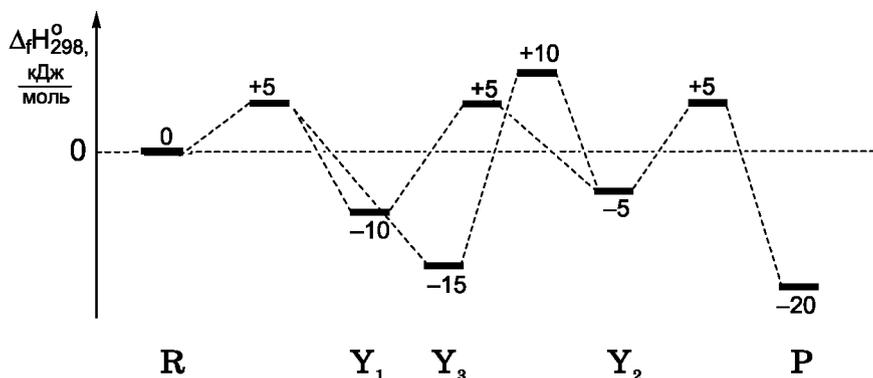


Здесь  $Y_i$  — промежуточные соединения-интермедиаты,  $S$  — молекула растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости накопления продукта  $P$  и скорости производства энтропии. Присутствуют ли в данной схеме скорость-необратимые стадии при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции  $R \xrightleftharpoons{\Sigma} P$  равно 2 кДж/моль? 30 кДж/моль?

19. Кинетически необратимая стехиометрическая брутто-реакция  $R \xrightarrow{\Sigma} P$  осуществляется по цепочке превращений



для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов  $Y_i$  и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



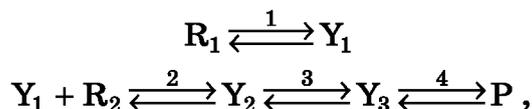
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса, если скорость-контролирующей стадией является:

- реакция  $R \rightleftharpoons Y_1$ ;
- реакция  $Y_1 \rightleftharpoons Y_2$ ;
- реакция  $Y_2 \rightleftharpoons P$ ?

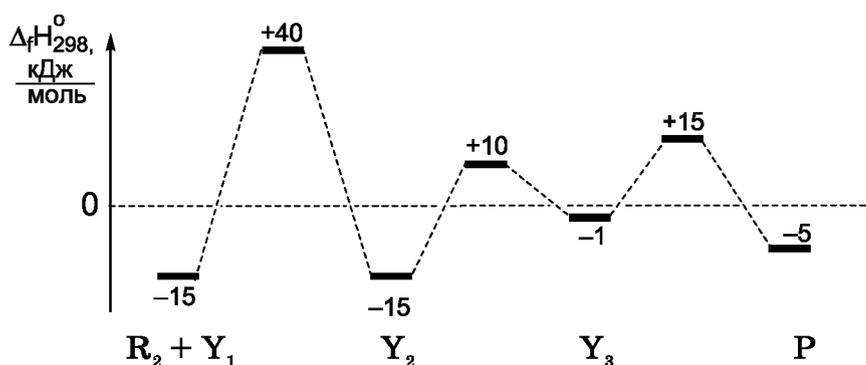
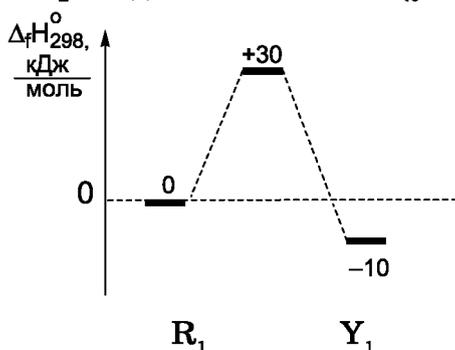
Решение аргументируйте расчетами.

Нарисуйте электротехнический эквивалент анализируемого брутто-процесса.

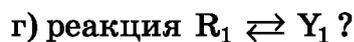
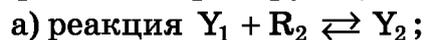
20. Стехиометрическая брутто-реакция  $R_1 + R_2 \xrightleftharpoons{\Sigma} P$  осуществляется при температуре 500 К по цепочке превращений:



для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):

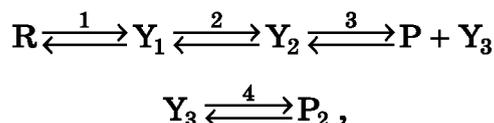


Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса в случае кинетической необратимости, если скорость-контролирующей стадией брутто-процесса является:

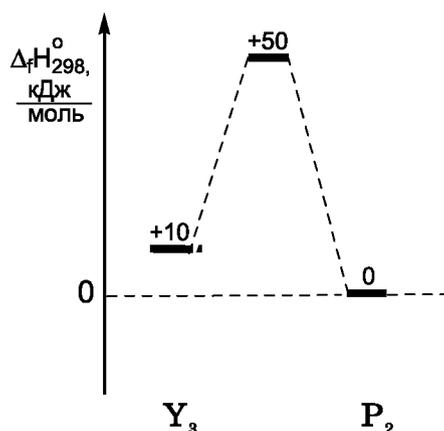
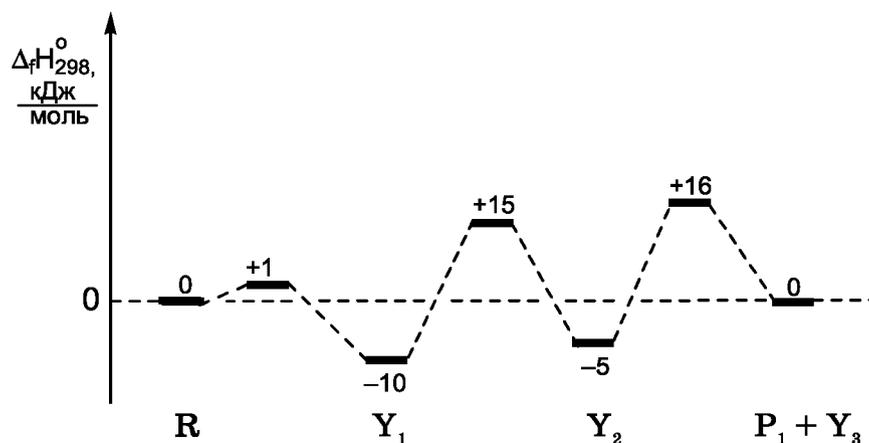


Решение аргументируйте.

21. Стехиометрическая брутто-реакция  $R \xrightarrow{\Sigma} P_1 + P_2$  осуществляется по цепочке превращений:



для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиа-тов  $X_i$  и  $Y$  соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для протекания этой брутто-реакции, если скорость-контролирующей стадией является:

- а) реакция  $R \rightleftharpoons Y_1$ ;  
б) реакция  $Y_1 \rightleftharpoons Y_2$ ;  
в) реакция  $Y_2 \rightleftharpoons P + Y_3$ ;  
г) реакция  $Y_3 \rightleftharpoons P_2$  ?  
Ответ обоснуйте.

### Литература

1. Compendium of Chemical Terminology, IUPAC Recommendation / Eds. A. D. McNaught, A. Wilkinson, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford: Blackwell Science, 1997. P. 2.
2. Боресков, Г. К. Журнал физ. хим., т. 19, с. 92–95 (1945).
3. Боресков, Г. К. Гетерогенный катализ. М. : Наука, 1986. С. 217.
4. Хориути, Д. Как найти кинетическое уравнение обратной реакции // Проблемы физической химии, М. : Гос. н.-т. Изд. Химической литературы, 1959. С. 39–419.
5. Horiuti, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1, No. 1 (1948) 8–79 (see: J. Horiuti, T. Nakamura, On the Theory of Heterogeneous Catalysis. Adv. Catal., vol. 17 (1967) 1–74).
6. Zhdanov, V. P. Boreskov — Horiutu — Enomoto Rules for Reversible Heterogeneous Catalytic Reactions // Surf. Rev. Lett., 14, No. 3 (2007) 419–424.
7. Compendium of Chemical Terminology, IUPAC Recommendation / Eds. A. D. McNaught, A. Wilkinson, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford: Blackwell Science, 1997, p. 3319.
8. Parmon, V. N. React. Kinet. Mech. Cat. Kinetic compensation effects: a long term mystery and the reality // A simple kinetic consideration. 118, 165–178 (2016).

# ГЛАВА 20

## ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ (ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

### 20.1. ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЕЛИЧИНЫ ПОТОКА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИЛЫ ВБЛИЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Значения потоков  $J$  термодинамических параметров являются в общем случае функцией термодинамических сил  $X$ , которые вызывают эти потоки.

Вблизи термодинамического равновесия, когда термодинамические силы весьма малы, а сами процессы протекают достаточно медленно, величины термодинамических сил  $X$  и сопряженных с ними потоков  $J$  связаны простым линейным соотношением

$$J = LX, \quad (20.1)$$

где  $L$  — некоторый коэффициент, не зависящий от значения термодинамической силы  $X$ .

В случае, когда превращения в системе характеризуются потоком  $J$  одного термодинамического параметра и, следовательно, одной термодинамической силой  $X$ , соотношение (20.1) является прямым следствием разложения в ряд функции  $J(X)$  по малому параметру  $X$  вблизи состояния равновесия, которое характеризуется значениями  $X = 0$  и  $J(0) = 0$ :

$$J(X) = J(0) + \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_{X=0} X + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 J}{\partial X^2}\right)_{X=0} X^2 + \dots$$

Пренебрегая членами второй и выше степеней малости по  $X$ , получим:

$$J(X) \approx \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_{X=0} X,$$

что соответствует соотношению (20.1) с

$$L = \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_{X=0}.$$

Возможность наличия линейных соотношений типа (20.1) подтверждает, например, закон Ома, где значение потока электрического заряда  $J_e$ , т. е. величина тока  $I$ , пропорционально термодинамической дви-

жущей силе — разности электрических потенциалов  $\Delta U$  между разными точками цепи с сопротивлением  $R$ :

$$J_e = I = \Delta U / R.$$

Таким образом, для данного случая коэффициент пропорциональности  $L = 1/R$  и не зависит от термодинамической движущей силы  $X_e = \Delta U$ .

Аналогичные линейные соотношения между скоростью процесса и движущей силой справедливы и в случае простой диффузии веществ или переноса теплоты за счет теплопроводности.

Так, по закону Фика, отражающему перенос вещества за счет диффузии,

$$J_c = dc/dt = -D\nabla c.$$

Поэтому, учитывая соотношения (19.81), действительно получим:

$$\vec{J}_c = -\frac{D}{R} \exp\left(\frac{\mu - \mu^o}{RT}\right) \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} = \left\{ \frac{D}{RT} \exp\left(\frac{\mu - \mu^o}{RT}\right) \cdot \left(-T \vec{\nabla} \frac{\mu}{T}\right) \right\} \equiv L \vec{X}_c,$$

где  $c$  и  $\mu$  — концентрация и соответствующий ей химический потенциал диффундирующего вещества, а

$$L = \frac{D}{RT} \exp\left(\frac{\mu - \mu^o}{RT}\right).$$

По закону Фурье, отражающему поток переносимой теплоты  $Q$  за счет теплопроводности,

$$J_Q = dQ/dt = -\lambda \nabla T.$$

Поэтому, учитывая соотношение (19.80), получаем:

$$\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T = (\lambda T) \cdot \left(-\frac{1}{T} \vec{\nabla} T\right) \equiv L \vec{X}_Q,$$

где  $L = \lambda T$ .

Существенно, что коэффициенты  $D$  и  $\lambda$  не зависят от градиентов величин  $c$  и  $T$ .

Вблизи термодинамического равновесия сходные линейные соотношения имеют место и для элементарных химических процессов, скорость которых пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционной групп. Критерием близости к термодинамическому равновесию здесь является соотношение  $|A_{rij}| < RT$ , где  $A_{rij}$  — значение сродства для превращения реакционной группы  $i$  в реакционную группу  $j$ .

Действительно, поскольку

$$A_{rij} = \mu_i - \mu_j = RT(\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) = RT \ln(\tilde{n}_i / \tilde{n}_j),$$

то

$$\tilde{n}_j = \tilde{n}_i \exp(-A_{rij}/RT)$$

и

$$v_{ij} = \varepsilon_{ij}(\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) = \varepsilon_{ij}\tilde{n}_i [1 - \exp(-A_{rij}/RT)]. \quad (20.2)$$

При  $|A_{rij}| < RT$ 

$$v_{ij} \approx \varepsilon_{ij}\tilde{n}_i \frac{A_{rij}}{RT} \equiv L_{ij} \cdot A_{rij}, \quad (20.3)$$

где  $L_{ij} \equiv \frac{\varepsilon_{ij}\tilde{n}_i}{RT}$  — величина, также не зависящая от значения химического средства  $A_{rij}$ , т. е. движущей силы реакции.

Очевидно, что вывод о пропорциональности между скоростью реакции и ее химическим средством справедлив и в ситуации, когда вблизи термодинамического равновесия рассматривается не элементарная, но произвольная стехиометрическая брутто-реакция, которой можно приписать определенное значение химического средства (см., например, выражение (19.52)).

Вдали от термодинамического равновесия, т. е. при  $|A_{rij}| > RT$  или  $|A_{r\Sigma}| > RT$ , линейное соотношение (20.1) может, как показано в разделе 19.3, не выполняться.

## 20.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНЗАГЕРА

Все термодинамические процессы, которые сопровождаются изменением внутренних термодинамических параметров системы, могут быть охарактеризованы значениями скорости изменения (потока) этих параметров и значением соответствующей движущей силы. Однако если в системе одновременно протекает несколько термодинамических процессов, последние могут оказывать взаимное влияние друг на друга. В результате поток каждого термодинамического параметра может зависеть не только от «своей» термодинамической силы, но и от движущих сил всех других процессов, происходящих в системе. Возможность взаимовлияния термодинамических процессов является принципиальной для построения термодинамики неравновесных процессов. В частности, в ряде случаев это позволяет достаточно корректно описывать сложные и/или трудно интерпретируемые иным способом явления.

Впервые принцип взаимодействия термодинамических процессов был выдвинут в 1931 г. Л. Онзагером. Согласно этому принципу, вблизи термодинамического равновесия скорости многих взаимодействующих необратимых процессов могут быть описаны простым линейным соотношением

$$J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j \quad (20.4)$$

С постоянными и независимыми от  $X_i$  коэффициентами  $L_{ij}$  ( $i, j = 1, \dots, m$ ).

Данный принцип оказался очень плодотворным при рассмотрении многих необратимых процессов вблизи термодинамического равновесия системы, а соотношение (20.4) в общем виде получило наименование **линейного феноменологического уравнения взаимности Онзагера**. При этом взаимодействующие термодинамические процессы называют **сопряженными**.

При наличии взаимовлияния действующих в системе термодинамических сил на все потоки термодинамических параметров причина появления соотношений типа (20.4) очень естественна. Действительно, пусть значения потоков  $J_i$  являются функциями всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ):  $J_i = J_i(\{X_j\})$ .

В состоянии равновесия  $X_1 = X_2 = \dots = X_m = 0$  и  $J_i(\{X_j\}) = 0$  для всех  $i$ . Поэтому вблизи равновесия функцию  $J_i$  можно разложить в ряд относительно малых величин  $X_j$ :

$$J_i = J_i(0) + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{X_k=0, k=1, \dots, m} X_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \left( \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{X_k=0, k=1, \dots, m} X_j X_k + \dots$$

Учитывая, что в состоянии равновесия  $J_i(0) = 0$ , и ограничиваясь при этом первыми членами ряда, получим соотношение:

$$J_i = \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{X_k=0, k=1, \dots, m} X_j \equiv \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j,$$

где  $L_{ij}$  — некоторая матрица, элементы которой не зависят от значения  $X_i$ .

Коэффициенты  $L_{ij}$  называют феноменологическими коэффициентами взаимности Онзагера.

Соотношения типа (20.4) применимы, например, в случаях одновременных диффузии веществ и переноса теплоты, протекания электрического тока и диффузии ионов, одновременного протекания в системе нескольких химических реакций, и т. д.

В простейшем случае взаимодействие двух процессов 1 и 2 в соответствии с принципом Онзагера можно записать с помощью соотношений:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2; \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2, \end{aligned}$$

где  $J_1$ ,  $J_2$  и  $X_1$ ,  $X_2$  описывают потоки некоторых параметров и соответствующие этим параметрам термодинамические силы, а перекрестные коэффициенты взаимности Онзагера  $L_{12}$  и  $L_{21}$  соответствуют возможной взаимосвязи двух потоков.

Исходя из инвариантности законов движения частиц относительно обращения времени, Онзагер установил, что между недиагональными

коэффициентами взаимности  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$  существует важное соотношение взаимности:  $L_{ij} = L_{ji}$ .

Это соотношение показывает, что если поток необратимого процесса  $i$  испытывает влияние термодинамической силы  $X_j$ , необратимого процесса  $j$  посредством коэффициента  $L_{ij}$ , то и поток процесса  $j$  также испытывает влияние термодинамической силы  $X_i$  посредством того же самого коэффициента  $L_{ji} = L_{ij}$ . В случае взаимодействия химических процессов данное утверждение отражает принципы детального равновесия и массобаланса реагентов, которые лежат в основе положений химической кинетики. Полная симметрия недиагональных коэффициентов взаимности может в ряде случаев нарушаться. Так, уже в 1945 году было установлено, что при наличии взаимодействия с магнитным полем и ненулевых угловых скоростей для некоторых коэффициентов взаимности выполняется соотношение  $L_{ij} = -L_{ji}$ .

Рядом особенностей обладает и связь недиагональных коэффициентов взаимности для сопряженных химических брутто-превращений вдали от равновесия (см. разд. 20.3.6).

Существенно, что в соответствии с принципом Кюри\* в изотропной среде значения коэффициентов взаимности  $L_{ij}$  могут быть отличны от нуля лишь в ситуации, когда взаимодействующие термодинамические силы  $X_j$  имеют одинаковую пространственную размерность (являются, например, либо скалярными, либо векторными, либо тензорными величинами). В неизотропных системах, например, при взаимодействии процессов на функциональных мембранах или адсорбционно и/или каталитически активных поверхностях, принцип Кюри может не работать.

Соотношение (20.4) позволяет описать общую скорость производства энтропии или диссипации энергии в сложных системах в виде простого функционала.

В общем случае, когда в системе одновременно протекают несколько процессов  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ),

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^m J_i X_i > 0. \quad (20.5)$$

При  $J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j$  и  $L_{ij} = L_{ji}$  отсюда следует простое выражение для

общей скорости диссипации энергии:

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j X_i > 0. \quad (20.6)$$

---

\* Пьер Кюри (Pierre Curie) (1859–1906) — известный французский физик, один из основателей учения о радиоактивности. До начала исследований радиоактивности опубликовал много работ по физике кристаллов. В 1894 году предложил общий принцип симметрии, позже названный его именем: кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию так, что сохраняет элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия.

Данное положительно определенное квадратичное выражение называют **диссипативной функцией Релея\*\* — Онзагера**.

В силу того, что при протекании в системе необратимых процессов величина  $P = T \frac{d_i S}{dt}$  всегда положительна, а значения независимых термодинамических сил произвольны, кроме соотношений взаимности для коэффициентов Онзагера справедливы также соотношения:

$$L_{ii} \geq 0; L_{ij} > -(L_{ii} X_i^2 + L_{jj} X_j^2) / 2X_i X_j.$$

Знак недиагональных коэффициентов взаимности может быть произвольным.

Размерности термодинамических сил и коэффициентов  $L_{ji}$  следует подбирать таким образом, чтобы размерности правой и левой частей в выражениях типа (20.4) совпадали (например, Дж·с<sup>-1</sup>).

Очевидно, что в обсуждаемом линейном приближении скорость производства энтропии (или диссипации энергии) можно выразить и как квадратичную функцию потоков  $J_i$ :

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \tilde{L}_{ij} J_i J_j.$$

Коэффициенты  $\tilde{L}_{ij}$  также называют коэффициентами Онзагера; эти коэффициенты имеют те же свойства, что и коэффициенты  $L_{ij}$ . «Потоковое» представление функции  $P$  или  $d_i S/dt$  является эквивалентным «силовому» представлению (20.6) и в некоторых случаях может быть более предпочтительно для математического анализа.

Феноменологические соотношения взаимности Онзагера играют важную роль в термодинамике неравновесных процессов и могут быть непосредственно использованы при анализе некоторых свойств мембранных, химических, каталитических, биологических и других систем вблизи термодинамического равновесия.

Так, используя эти отношения и экспериментально определяя значения коэффициентов  $L_{ij}$ , можно установить количественную взаимосвязь между одновременно протекающими в системе процессами даже в отсутствие детальной информации о механизме рассматриваемых процессов. В ряде случаев (например, для сопряженных химических реакций с известной схемой элементарных превращений, или для взаимодействующих физических процессов с хорошо известным математическим описанием происходящих явлений) можно раскрыть функциональную связь коэффициентов взаимности с физическими и химическими параметра-

---

\*\* Джон Уильям Стрэтт, лорд Релей (*John William Strutt, Lord Rayleigh*) (1842–1919) — выдающийся английский физик, занимался в основном молекулярной физикой, акустикой, электричеством. В 1904 году награжден Нобелевской премией по физике «За исследование плотностей наиболее распространенных газов и за открытие аргона в ходе этих исследований». В 1878 году ввел в механику понятие диссипативной функции, характеризующей скорость рассеяния (диссипации) механической энергии в тепловую.

ми, описывающими систему, и можно вычислить эти коэффициенты, исходя из конкретного механизма рассматриваемого процесса (см. разделы 20.3.3–20.3.5). Однако нередко для проведения качественного анализа коэффициенты Онзагера используют как феноменологические.

Существенно, что для многих типов химически реакционноспособных систем соотношения, аналогичные феноменологическим уравнениям взаимности Онзагера, справедливы и вдали от термодинамического равновесия (см. разд. 20.3.4).

## 20.3. ПРИМЕРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящем разделе рассмотрены некоторые типичные примеры термодинамического сопряжения процессов. Особое внимание при этом уделено сопряжению химических стехиометрических брутто-превращений.

### 20.3.1. Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса

Рассмотрим проницаемую мембрану, разделяющую фазы «1» и «2» разбавленного, например водного, раствора некоторого вещества (см. раздел 13 и рис. 20.1). Очевидно, через мембрану могут проходить поток воды  $J_1$  и поток  $J_2$  растворенного в ней вещества (под потоками здесь можно понимать количество соответствующего вещества, проходящее через мембрану в единицу времени). Движущей силой потока растворителя (воды)  $J_1$  является разность гидростатических давлений  $\Delta p$  в разделенных фазах, в то время как поток растворенного вещества **относительно растворителя**  $J_2$  обусловлен наличием разности (градиента) осмотических давлений этого вещества  $\Delta \pi$  по обе стороны мембраны ( $\Delta \pi = \Delta cRT$ )\*.

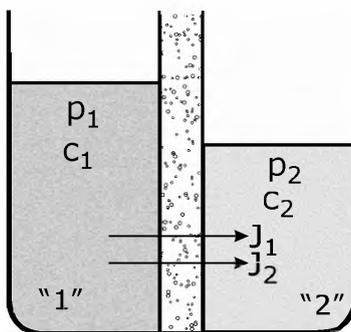


Рис. 20.1

Схематическое изображение процесса транспорта вещества растворителя (поток  $J_1$ ) и растворенного вещества (поток  $J_2$ ) через мембрану

\* В «чистом» виде явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель.

В соответствии с соотношениями Онзагера, каждый из рассматриваемых потоков сопряжен с обеими термодинамическими силами  $X_1 = \Delta p$  и  $X_2 = \Delta \pi$ , и поэтому

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 = L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta \pi, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = L_{21}\Delta p + L_{22}\Delta \pi. \end{aligned}$$

Данная система уравнений означает, что поток воды  $J_1$ , проходящей через мембрану, в общем случае определяется не только разностью гидростатических давлений по обе стороны мембраны, но зависит также от потока растворенного в ней вещества, вызванного наличием разности осмотических давлений этого вещества. Система с осмотической мембраной является классической для обсуждения термодинамического сопряжения, и ее рассмотрение позволяет на феноменологическом уровне описать взаимосвязь обоих рассматриваемых процессов.

В частности, можно ввести коэффициент избирательности мембраны

$$\gamma = -L_{21}/L_{11},$$

который характеризует степень проницаемости мембран для избранных растворителя и растворенного вещества и одновременно указывает на некоторые особенности механизма переноса растворенного вещества.

Например, для грубой (крупнопористой) мембраны  $\gamma \rightarrow 0$ , и при  $L_{11} \neq 0$  обязательно  $L_{21} \rightarrow 0$ . Следовательно, перенос растворенного вещества через грубую мембрану совершается независимо от движения воды. Для тонкопористой мембраны возможно  $\gamma = 1$  и, как следствие,  $L_{11} = -L_{21}$ , что свидетельствует о сильной взаимосвязи потоков растворенного вещества и растворителя — воды — и характерно для полупроницаемой мембраны. Значение коэффициента  $\gamma$  можно найти экспериментальным путем, определяя величину потока воды в отсутствие гидростатического давления ( $\Delta p = 0$ ) под действием лишь разности осмотических давлений ( $\Delta \pi \neq 0$ ).

Подобным образом можно рассмотреть и более сложные процессы транспорта вещества и электрически заряженных частиц через мембраны.

### 20.3.2. «Активный» хемиосмотический транспорт вещества через мембрану

Энергия сопрягающих процессов (например, метаболических в живых организмах) позволяет осуществлять «активный» перенос вещества через частично проницаемую мембрану — явление «хемиосмоса». В принципе, этот перенос может идти против химического потенциала отдельных компонентов системы. В частности, эта возможность лежит в основе так называемой хемиосмотической гипотезы Митчелла\*, предпо-

\* Питер Денис Митчелл (Pieter Dennis Mitchell) (1920–1992) — выдающийся английский биохимик, внесший крупный вклад в решение проблемы окислительного и

ложившего, что синтез энергонасыщенных молекул аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) внутри митохондрии осуществляется за счет сопряжения этого синтеза с химически индуцированным транспортом протонов через мембрану митохондрии. При этом транспорт заряженных частиц-протонов обеспечивается разностью электрических потенциалов на внутренней и внешней поверхностях мембраны, возникающей за счет сопрягающей реакции «дыхания» — окисления пищевого субстрата вне митохондрии (рис. 20.2).

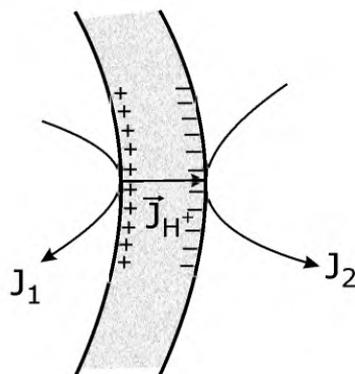


Рис. 20.2

Схематическое изображение «активного» направленного (т. е. векторного) транспорта вещества протонов  $H^+$  через липидную молекулярную мембрану митохондрии (поток  $J_{H^+}$ ) с левой стороны мембраны на правую за счет протекания сопрягающего процесса (поток  $J_2$ ) с правой стороны мембраны.  $J_1$  — поток, отвечающий индуцированному, за счет сопряжения с потоком  $J_2$ , процессу превращений с левой стороны мембраны

Схожие процессы происходят на ион-проводящих мембранах топливных элементов.

Отметим, что при рассмотрении процессов сопряжения на мембранах формально наблюдается нарушение принципа Кюри, запрещающего возможность сопряжения скалярного (синтез вещества) и векторного (транспорт протонов через мембрану) процессов. Тем не менее, это противоречие устраняется за счет наличия специального устройства сопряжения — мембраны.

Рассмотрим два сопряженных между собой процесса, характеризующихся потоками  $J_1$  и  $J_2$ :

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2,$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

где процесс 2 является сопрягающим по отношению к сопряженному процессу 1 и термодинамически разрешен, т. е.  $J_2X_2 > 0$ . При этом сопряженный процесс 1, в принципе, может идти против движущей силы  $X_1$  этого процесса, т. е. в условиях  $J_1X_1 < 0$ .

---

фотосинтетического фосфорилирования в живых организмах. В 1978 году присуждена Нобелевская премия по химии «за внесенный им вклад в понимание процесса переноса биологической энергии, сделанный благодаря созданию хемиосмотической теории».

В процессах энергетического метаболизма в живых организмах, происходящих на функциональных моно- или бислойных мембранах, потоки (скорости) сопряженного  $J_1$  (например, синтез АТФ из АДФ в митохондриях) и сопрягающего  $J_2$  (окисление пищевого субстрата) процессов контролируются механизмом сопряжения.

Так, в начальный период функционирования системы скорость  $J_2$  может быть малой, что одновременно сопровождается установлением максимальных значений движущей силы  $X_1$  для сопряженного процесса синтеза АТФ. В установившемся стационарном по концентрации АТФ состоянии сопряженный поток  $\bar{J}_1 = 0$ , а значение  $X_1$  оказывается минимальным:

$$X_1^{\min} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} X_2.$$

При этом стационарное значение потока для сопрягающего процесса отображается соотношением

$$\begin{aligned} \bar{J}_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = L_{12}\left(-\frac{L_{12}}{L_{11}}X_2\right) + L_{22}X_2 = \\ &= L_{22}\left(1 - \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}}\right)X_2 \equiv L_{22}(1 - q^2)X_2. \end{aligned}$$

Поэтому величину  $q = L_{12}/\sqrt{L_{11}L_{22}}$  можно использовать в качестве количественной меры сопряженности рассматриваемых процессов.

При  $q = 0$  обязательно  $L_{12} = L_{21} = 0$ , и обсуждаемые процессы не зависят друг от друга, а потоки соответствующих им термодинамических параметров пропорциональны значениям «собственных» термодинамических сил:

$$J_1 = L_{11}X_1 \text{ и } J_2 = L_{22}X_2.$$

Значение  $q^2 = 1$  отвечает полной сопряженности систем.

Энергетическая эффективность сопряжения определяется соотношением  $|J_1X_1/J_2X_2|$  (см. разд. 19.2.4) и в совершенных биологических системах для окислительного фосфорилирования может достигать 80–90%.

В стационарном по процессу 1 состоянии при  $q^2 \neq 1$  поток  $\bar{J}_2$  также не равен нулю. Однако в полностью сопряженной системе, для которой  $q^2 = 1$ , в стационарном по процессу 1 состоянии скорость окисления пищи падает до  $\bar{J}_2 = 0$ .

Таким образом, система дыхательного контроля в митохондриях живых организмов определяет скорость  $J_2$  окисления пищевого субстрата в зависимости от изменения отношения концентраций АДФ и АТФ, т. е. движущей силы  $X_1$  сопряженного процесса. При этом очевидно, что при  $q^2 \neq 1$  поддержание в организме даже небольшой, но постоянной стационарной концентрации АТФ требует отличной от нуля скорости окисления пищевого субстрата.

Подчеркнем, что использованные соотношения взаимности носят феноменологический характер и сами по себе не раскрывают конкретных механизмов функционирования систем окислительного фосфорилирования.

### 20.3.3. Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах

В пространственно неоднородных системах возможно существование градиентов величин  $T$ ,  $p$  и др. Поэтому рассмотрение термодинамического сопряжения процессов в таких системах должно учитывать эти градиенты.

«Классическими» сопряженными процессами в системах без химических превращений являются широко обсуждаемые в физике термоэлектрические явления в неоднородных электрических проводниках. Следствием сопряженности термодинамических процессов в таких проводниках являются эффекты Зеебека\*, Пельтье\*\* и Томсона (Кельвина).

**Эффектом Зеебека** называют явление возникновения термоЭДС в замкнутой электрической цепи, составленной из проводников разной природы (состава), в случае поддержания спаев этих проводников при разной температуре.

Это явление широко используют, например, для измерения температуры с помощью термопары. Возникновение термоЭДС при этом обусловлено перераспределением носителей тока по проводникам вследствие наличия градиента температуры.

Очевидно, что при взаимодействии потока электронов (электрического тока  $J_e$ ) и потока термодиффундирующих электрических зарядов  $J_T$  величина протекающего по цепи тока  $J_e$  зависит от термодинамической силы  $\Delta U$ , непосредственно обеспечивающей протекание тока, и термодинамической силы сопрягающего процесса термодиффузии электрических зарядов, которая пропорциональна разнице (градиенту) температуры между спаями  $\Delta T = T_2 - T_1$ :

$$J_e = L_{ee} \cdot \Delta U + L_{eT} \cdot \Delta T,$$

где  $L_{ee}$  и  $L_{eT}$  — феноменологические коэффициенты взаимности Онзагера (см. рис. 20.3).

Поэтому в ситуации, когда протекающий по цепи ток  $J_e$  равен нулю, измеряемая термоЭДС  $\Delta U$  в точности пропорциональна значению  $\Delta T$ .

\* *Томас Иоганн Зеебек (Thomas Johann Seebeck) (1770–1831)* — известный немецкий физик, член Берлинской (1814) и Парижской (1825) академий наук, родился в Ревеле (ныне Таллин). Работал в области электричества, магнетизма и оптики. В 1821 году открыл явление термоэлектричества и использовал это явление для измерения температуры, создав первую в истории термопару.

\*\* *Жан Шарль Пельтье (Jean-Charles Peltier) (1785–1845)* — известный французский физик, автор трудов по термоэлектричеству, электромагнетизму и метеорологии. В 1834 году открыл явление выделения или поглощения теплоты при прохождении электрического тока через контакт двух разнородных проводников.

Именно это лежит в основе измерений температуры с помощью термопар.

Функциональную взаимосвязь значений  $L_{ij}$  с природой проводников и т. п. можно найти, зная законы электродинамики сплошных сред.

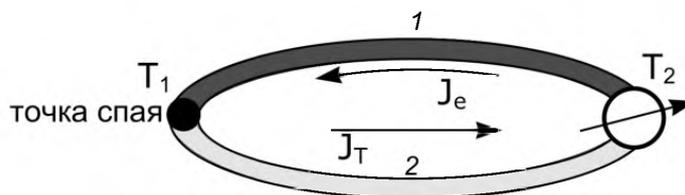


Рис. 20.3

*Возникновение термоЭДС в замкнутой электрической цепи, составленной из двух проводников разной природы 1 и 2.  $T_1$  и  $T_2$  — температуры спаев разнородных проводников,  $J_T$  — сопряженный току  $J_e$  термодиффузионный поток электрических зарядов. При работе цепи в режиме термопары цепь в правой части разомкнута вольтметром с высоким внутренним сопротивлением, в результате чего  $J_e = 0$*

**Эффект Пельтье** заключается в выделении или поглощении теплоты на контакте двух проводников разной природы при пропускании через проводники электрического тока. Эффект нашел практическое применение в специальных «бесшумных» холодильниках, в которых охлаждающим элементом является один из контактов между двумя специальным образом подобранными полупроводниками (рис. 20.4).

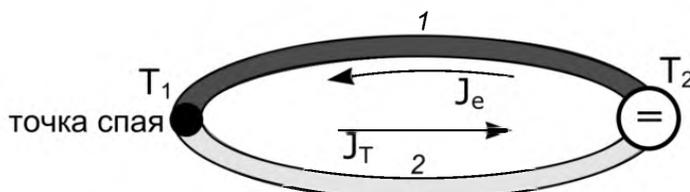


Рис. 20.4

*Возникновение разности температур между спаями проводников разной природы 1 и 2 при пропускании через замкнутую цепь электрического тока  $J_e$ , вызванного внешним источником электрического напряжения, условно изображенным в правой части*

Очевидно, что разность температур спаев в рассматриваемом случае будет пропорциональна току  $J_e$  в цепи.

**Эффект Томсона** заключается в выделении в проводнике дополнительной теплоты (сверх хорошо известной «джоулевой», выделяемой за счет конечного значения электропроводности) в результате взаимодействия потока теплоты, контролируемого теплопроводностью, и потока электричества, контролируемого электропроводностью вещества.\*

\* Подробнее о термоэлектрических явлениях можно узнать из книг, приведенных в библиографическом списке и обсуждающих применение термодинамики неравновесных процессов к электрофизическим явлениям.

В физико-химических явлениях с участием химически инертных веществ примерами сопряженных процессов в неоднородных системах являются **термомеханический и механокалорический эффекты**.

Подобно термоэлектрическому эффекту Зеебека, **термомеханический эффект** заключается в возникновении разности давлений  $\Delta p = p_2 - p_1$  в соединенных капилляром резервуарах, наполненных подвижным веществом — «флюидом» (жидкостью или газом), при поддержании в резервуарах температур, различающихся на  $\Delta T = T_2 - T_1$ . В случае, когда резервуары отделены один от другого пористой перегородкой, этот эффект называют **термоосмосом**.

Явление, обратное термомеханическому эффекту, т. е. появление разности температур в результате создания разности давлений в сообщающихся сосудах, называют **механокалорическим эффектом**.

Рассмотрим причину возникновения и ожидаемую величину термомеханического эффекта. Пусть два связанных между собой капилляром сосуда 1 и 2 заполнены некоторым флюидом (жидкостью или газом), причем вещество флюида в сосудах за счет внешних устройств поддерживают при заданных, но различающихся постоянных температурах,  $T$  и  $T + dT$  соответственно. Обозначим через  $J_Q$  поток теплоты, проходящий между сосудами через капилляр, и через  $J_c$  — возможный поток вещества флюида, проходящий через этот же капилляр за счет диффузии флюида (рис. 20.5).

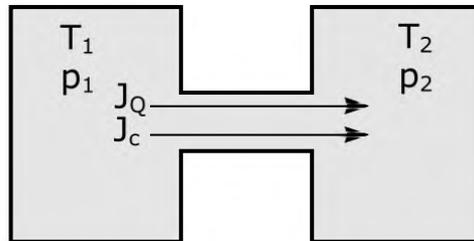


Рис. 20.5

*К возникновению термомеханического эффекта. Схематически изображен капилляр, который соединяет два сосуда и через который переходят потоки теплоты  $J_Q$  и потоки вещества  $J_c$ . В установившемся режиме  $J_c = 0$*

Термодинамические силы, вызывающие эти потоки, согласно найденным в разделе 19.5 соотношениям, определяются выражением

$$X_1 \equiv X_Q = -\frac{1}{T} \nabla T, \quad X_2 \equiv X_c = -T \cdot \nabla \frac{\mu}{T}.$$

В соответствии с линейными соотношениями взаимности Онзагера,

$$J_Q = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_c = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (20.7)$$

В стационарном по давлению флюида состоянии в рассматриваемой системе поток вещества  $J_c$  через капилляр равен нулю, но поток теплоты  $J_Q$  остается постоянной величиной. Поэтому для стационарного состояния указанного типа из приведенных выше формул получаем

$$-L_{22}X_2 = L_{21}X_1,$$

или

$$L_{22}\nabla\frac{\mu}{T} = -\frac{L_{21}}{T^2}\nabla T.$$

Отсюда:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_{21}}{L_{22}}\frac{dT}{T^2}.$$

Для моля однокомпонентного флюида

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{d\mu}{T} - \frac{\mu}{T^2}dT = \frac{-SdT + Vdp}{T} - \frac{\mu}{T^2}dT = \frac{V}{T}dp - \frac{H}{T^2}dT,$$

где  $V$ ,  $S$  и  $H$  — соответственно, молярные объем, энтропия и энтальпия флюида, так как в нашем случае  $\mu = H - ST$ .

Из сопоставления обоих выражений для  $d\left(\frac{\mu}{T}\right)$  находим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H - L_{21}/L_{22}}{VT},$$

или, используя соотношение взаимности Онзагера  $L_{12} = L_{21}$ ,

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{L_{12}/L_{22} - H}{VT}.$$

Из этого выражения видно, что термомеханический эффект будет существовать только тогда, когда молярная энтальпия флюида не равна значению отношения  $L_{12}/L_{22}$ .

Для выяснения смысла этого отношения рассмотрим два сосуда при одинаковой температуре (термодинамическая сила  $X_1$  равна нулю). Тогда из уравнений (20.7) получаем:

$$J_Q = \frac{L_{12}}{L_{22}}J_c,$$

т. е. величина  $L_{12}/L_{22} \equiv E^*$  соответствует некоторой удельной «энергии переноса» (количеству энергии, перенесенной единицей массы флюида из первого сосуда во второй при изотермическом процессе).

При таком переносе энергии температура  $T$  и давление  $p$  в сосуде 1 поддерживаются постоянными за счет поглощения теплоты  $Q^*$  от внешнего источника теплоты и совершения флюидом механической работы. Поэтому изменение внутренней энергии флюида в сосуде 1 при вытекании из него моля флюида в соответствии с первым началом термодинамики равно:

$$U = Q^* - E^* - pV,$$

откуда:

$$Q^* = E^* - H.$$

Теплоту  $Q^* = E^* - H$ , поглощенную в сосуде 1 молекул флюида, перенесенного из сосуда 1 в сосуд 2 при постоянных температуре и разности давлений, называют мольной теплотой переноса.

Таким образом,

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{Q^*}{VT}, \quad (20.8)$$

и, следовательно, при положительном значении  $Q^*$  в стационарном состоянии более высокое давление устанавливается там, где более низкая температура.

В качестве конкретного примера использования уравнения (20.8) рассмотрим стационарное состояние сосудов с разреженным идеальным газом разной температуры и настолько малым отверстием между сосудами, что молекулы гораздо чаще сталкиваются со стенками отверстия, чем друг с другом, т. е. реализуется режим **кнудсеновской\*** диффузии.

Используя элементы теории молекулярной физики газов, легко найти, что энергия переноса  $E^*$ , в пересчете на моль газа, равна  $E^* = 2RT$ .

Действительно, в отсутствие столкновения молекул для движения молекулы через отверстие, находящееся перпендикулярно оси  $x$ ,

$$J_Q = \int_0^\infty \frac{mv^2}{2} v_x dn(v_x) = \frac{m(v_y^2 + v_z^2)}{2} \int_0^\infty v_x dn(v_x) + \frac{m}{2} \int_0^\infty v_x^3 dn(v_x);$$

$$J_c = \int_0^\infty v_x dn(v_x).$$

Здесь  $m$  — масса молекулы;  $v$  — скорость движения молекулы;  $v_i$  — составляющие этой скорости по соответствующей координате  $i$  ( $i = x, y, z$ );  $n(v_i)$  — количество частиц с заданным значением  $v_i$  в единице объема. Отсюда:

$$\frac{J_Q}{J_c} = \frac{m(v_y^2 + v_z^2)}{2} + \frac{\frac{m}{2} \int_0^\infty v_x^3 dn(v_x)}{\int_0^\infty v_x dn(v_x)}.$$

При наличии распределения Максвелла по скоростям молекул

$$\frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{n} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

---

\* *Мартин Ханс Кристиан Кнудсен (Martin Hans Christian Knudsen) (1871–1949)* — известный датский физик и океанолог, член Датской академии наук, в 1930–1936 гг. — президент Международной ассоциации физической океанографии. В частности, ему принадлежат широко известные труды по кинетической теории газов. Экспериментально и теоретически показал, что при низких давлениях имеет место молекулярное течение газов.

и справедливости интегральных соотношений

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2a}$$

справедливо уравнение

$$\frac{dn(v_x)}{n} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x.$$

Следовательно,

$$\int_0^{\infty} v_x^3 dn(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} v_x^3 dv_x = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{2(m / 2k_B T)^2},$$

$$\int_0^{\infty} v_x dn(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{2(m / 2k_B T)}.$$

Поэтому для переноса одной молекулы

$$\frac{J_Q}{J_c} = kT + \frac{m}{2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right) = 2k_B T.$$

Поскольку энтальпия моля молекул идеального одноатомного газа равна

$$H = U + pV = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT,$$

молярная теплота переноса для такого газа равна

$$Q^* = E^* - H = -\frac{1}{2} RT,$$

то есть имеет отрицательное значение.

Считая, что температуры газов в сосудах близки, то есть  $T_1 \approx T_2$ , и подставляя выражение для  $Q^*$  в соотношение (20.8), получаем:

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{2V} = \frac{p_1}{2T_1},$$

или

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1}.$$

Таким образом,

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx \sqrt{1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

Отсюда следует соотношение Кнудсена:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}.$$

Данное соотношение говорит о том, что при соединении двух сосудов с разной температурой достаточно узким капилляром (длина свободного пробега молекул больше диаметра капилляра) давление будет больше в том сосуде, который горячее.

В случае капилляра с широким внутренним каналом, т. е. когда газ проходит через отверстие макроскопическим потоком, энергия переноса  $E^*$  включает кроме внутренней энергии также работу  $pV$ . Поэтому для идеального газа

$$E^* = U + pV \equiv H, \quad Q^* = E^* - H = 0,$$

откуда

$$dp/dT = 0 \text{ и, следовательно, } p_1 = p_2.$$

Таким образом, термомеханический эффект в случае отверстий большого размера не наблюдается.

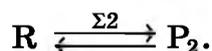
#### *20.3.4. Термодинамическое сопряжение параллельно протекающих химических реакций. Уравнения Хориути — Борескова — Онзагера для сопряженных химических превращений*

Термодинамическое сопряжение в химически реакционноспособных системах также можно отобразить с помощью уравнений типа уравнений взаимности Онзагера. Однако при этом уравнения взаимности имеют некоторые особенности.

В практической кинетике сложных систем обычно рассматривают не потоки (скорости) химических переменных для элементарных реакций, а скорости изменения концентраций конкретных химических компонентов. В случае участия этих компонентов в нескольких каналах превращений в общем случае ввести единую химическую переменную по веществу нельзя. Термодинамические силы в химических системах определены также только для отдельных элементарных реакций и стехиометрических брутто-превращений. Поэтому выявление термодинамического сопряжения разных химических процессов путем рассмотрения скорости превращения отдельных компонентов является трудоемким. Тем не менее, последовательное рассмотрение термодинамического сопряжения возможно при анализе скоростей параллельно протекающих и **линейно независимых** стехиометрических (т. е. стационарных относительно интермедиатов) брутто-превращений, каждое из которых характеризуется определенным сродством, т. е. термодинамической силой. При этом существенно, что величины потоков, соответствующих скорости изменения химических переменных для рассматриваемых брутто-процессов, в общем случае определяются, как показано в разделе 19.3, значениями разности термодинамических напоров реакционных

групп, а не непосредственно термодинамических сил (значениями химического сродства реакций).

Рассмотрим простейшую схему параллельно протекающих превращений, включающую два параллельных канала независимых обратимых превращений исходного реагента  $R$  в продукты  $P_1$  и  $P_2$ :



Будем считать, что основным направлением процесса является самопроизвольно осуществляемое превращение  $R$  в  $P_1$  (процесс  $\Sigma 1$ ). Такое превращение возможно, когда химический потенциал  $\mu_R$  соединения  $R$  выше химического потенциала  $\mu_{P_1}$  соединения  $P_1$  и, следовательно, термодинамический напор  $\tilde{R} \equiv \exp(\mu_R/RT)$  больше термодинамического напора  $\tilde{P}_1 \equiv \exp(\mu_{P_1}/RT)$ . Можно полагать, что аналогичное соотношение между  $\mu_R$  и  $\mu_{P_2}$  должно быть необходимым и для протекания превращения соединения  $R$  в «побочный» продукт  $P_2$  (рис. 20.6а).

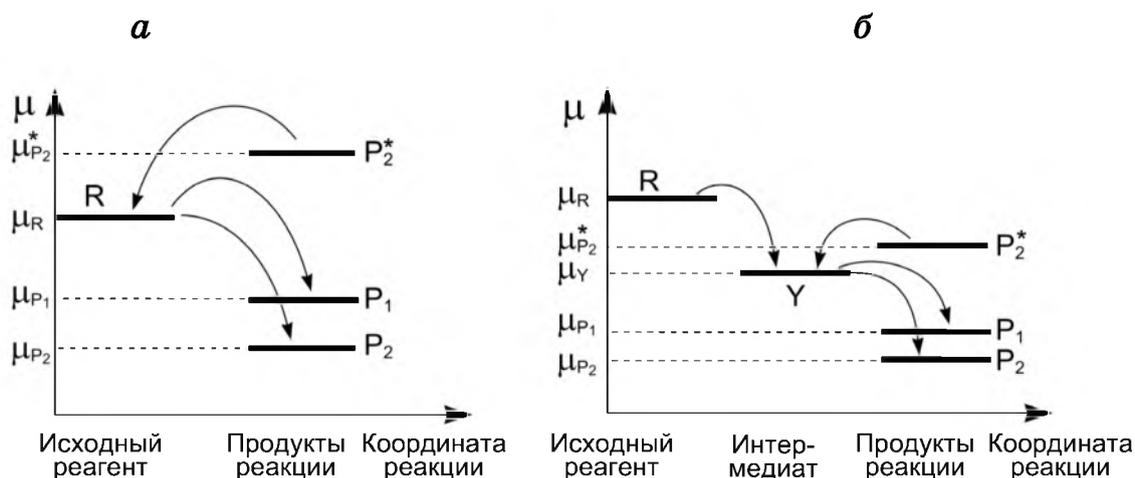


Рис. 20.6

Графическая интерпретация процессов, происходящих в рассматриваемой системе (20.9) с двумя параллельно протекающими реакциями, в шкале текущих химических потенциалов в случае: а — отсутствия, б — наличия общего интермедиата для получения продуктов  $P_1$  и  $P_2$ . Звездочкой помечены ситуации, когда происходит обращение направления процесса и «побочный» продукт  $P_2$  вовлекается в процессы получения «основного» продукта  $P_1$ .

В случае, когда оба рассматриваемых превращения, 1 и 2, представляют собой элементарные реакции и поэтому отсутствуют общие интермедиаты превращений, скорости превращения описываются простой системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned}
 J_{\Sigma 1} = v_{\Sigma 1} &= \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{R} - \tilde{P}_1), \\
 J_{\Sigma 2} = v_{\Sigma 2} &= \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{R} - \tilde{P}_2).
 \end{aligned}
 \tag{20.10}$$

В соответствии с основным постулатом химической кинетики скорости обеих элементарных реакций не зависят друг от друга. Поэтому очевидно, что явление термодинамического сопряжения химических процессов в данном случае не проявляется.

Обсуждаемые химические превращения можно наглядно изобразить в координатах текущих значений химических потенциалов (см рис. 20.6a), где химические потенциалы компонентов R, P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub> выступают в качестве «внешних» параметров. При отсутствии общих интермедиатов влияние второй реакции на первую возможно лишь в ситуации, когда химический потенциал  $\mu_{P_2}$  продукта P<sub>2</sub> (его термодинамический напор  $\tilde{P}_2$ ) окажется выше химического потенциала исходного реагента R (его термодинамического напора  $\tilde{R}$ ). В этом случае становится возможным протекание последовательности реакций P<sub>2</sub> → R → P<sub>1</sub> и, таким образом, вовлечение вещества P<sub>2</sub> в качестве дополнительного субстрата для основной реакции R → P<sub>1</sub>.

Однако в ситуации, когда превращения  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$  являются не элементарными, а стехиометрическими брутто-процессами, имеющими общие интермедиаты, взаимовлияние этих брутто-превращений становится существенным. Покажем это на примере, когда параллельные реакции  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$  описываются простейшей схемой с одним интермедиатом Y:



При этом скорость образования интермедиата Y выражается уравнением:

$$v_Y = \frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_Y(\tilde{R} - \tilde{Y}) - \varepsilon_1(\tilde{Y} - \tilde{P}_1) - \varepsilon_2(\tilde{Y} - \tilde{P}_2).$$

В стационарном по концентрации интермедиата Y режиме  $v_Y = 0$  и соответствующее стационарное значение  $\tilde{Y}$  выражается соотношением

$$\tilde{Y} = \frac{\varepsilon_Y \tilde{R} + \varepsilon_1 \tilde{P}_1 + \varepsilon_2 \tilde{P}_2}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

При этом в случае  $\tilde{R} > \{\tilde{P}_1, \tilde{P}_2\}$  стационарное значение  $\tilde{Y}$  находится между значением  $\tilde{R}$  и наименьшим из значений  $\tilde{P}_1$  и  $\tilde{P}_2$ .

Используя найденное стационарное значение  $\tilde{Y}$ , найдем стационарную скорость накопления компонентов P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned}
 J_{\Sigma 1} = v_{\Sigma 1} &= \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{Y} - \tilde{P}_1) = \\
 &= \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left\{ \varepsilon_Y(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + \varepsilon_2(\tilde{P}_2 - \tilde{P}_1) \right\};
 \end{aligned}
 \tag{20.12}$$

$$\begin{aligned}
 J_{\Sigma 2} = v_{\Sigma 2} &= \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{Y} - \tilde{P}_2) = \\
 &= \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left\{ \varepsilon_Y(\tilde{R} - \tilde{P}_2) + \varepsilon_1(\tilde{P}_1 - \tilde{P}_2) \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{20.13}$$

Видно, что эти скорости оказываются взаимосвязанными, т. е. сопряженными.

Видно также, что рост значения «внешнего» параметра  $\tilde{P}_2$  всегда приводит к ускорению образования компонента  $P_1$ . При этом в случае  $\tilde{R} > \tilde{P}_2 > \tilde{Y}$ , что имеет место при  $\tilde{R} > \tilde{P}_2 > \frac{\varepsilon_Y \tilde{R} + \varepsilon_1 \tilde{P}_1}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1}$  (на рисунке 20.6б

эта ситуация помечена звездочкой), скорость накопления продукта  $P_2$  принимает отрицательное значение. Это соответствует не накоплению, а расходованию побочного продукта  $P_2$  и его вовлечению, вместе с веществом  $R$ , в реакцию получения вещества  $P_1$ .

Формально это означает, что, несмотря на выполнение неравенства  $\mu_R > \mu_{P_2}$ , образования соединения  $P_2$  из  $R$  не происходит. Иными словами, вследствие термодинамического сопряжения процессов  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$  брутто-процесс  $\Sigma 2$  с участием конечного продукта  $P_2$  идет в «неположенном» для него направлении (см. подразд. 19.2.4).

Причина возникновения такого сопряжения заключена в возможности вовлечения одного и того же интермедиата, стационарный химический потенциал которого является «внутренней» по отношению к основным реактантам переменной, сразу в оба канала превращений. Рассмотрение данного сопряжения методом классической химической кинетики также возможно, но является весьма трудоемким и не выявляет влияния термодинамических движущих сил.

Нетрудно обнаружить, что уравнения (20.12)–(20.13) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned}
 J_{\Sigma 1} &= \frac{d[P_1]}{dt} = \Lambda_{11}(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + \Lambda_{12}(\tilde{R} - \tilde{P}_2), \\
 J_{\Sigma 2} &= \frac{d[P_2]}{dt} = \Lambda_{21}(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + \Lambda_{22}(\tilde{R} - \tilde{P}_2),
 \end{aligned}
 \tag{20.14}$$

где

$$\Lambda_{11} = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_Y + \varepsilon_2)}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad \Lambda_{22} = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_Y + \varepsilon_1)}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad \Lambda_{12} = \Lambda_{21} = -\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_Y + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}.
 \tag{20.15}$$

Систему уравнений (20.14) для рассмотренной выше совокупности реакций, сопряженных общим интермедиатом, можно обобщить в виде соотношения

$$J_{\Sigma i} = \sum_{j=1}^2 \Lambda_{ij} X'_{\Sigma j}, \quad (20.16)$$

где  $i = 1, 2$ . Очевидно, что полученное соотношение (20.16) является полным аналогом уравнений Онзагера для сопряженных потоков  $J_{\Sigma i}$  термодинамических параметров  $a_i$  (в нашем случае это скорости  $v_{\Sigma i}$  стехиометрических брутто-реакций  $\Sigma i$ , относящиеся к химическим переменным  $\xi_{\Sigma i}$ ) и соответствующих этим потокам «динамических» движущих сил  $X'_{\Sigma i} \equiv \tilde{R} - \tilde{P}_i$ . При этом  $\Lambda_{ij}$  — «коэффициенты взаимности», которые так же, как и параметры  $L_{ij}$ , характеризуют степень сопряжения процессов.

Для диагональных элементов матрицы  $\Lambda_{ij}$  выполняется необходимое для обычных коэффициентов взаимности Онзагера правило  $\Lambda_{ii} \geq 0$ . Более того, в рассматриваемом случае выполняется также и соотношение  $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji}$ . Существенным отличием уравнений (20.14) и (20.16) от традиционных уравнений Онзагера является лишь одна особенность: в системе уравнений (20.16) фигурируют не непосредственно характерные для «линейной» неравновесной термодинамики величины термодинамических сил — термодинамические сродства  $X_{\Sigma j} \equiv A_{\Sigma j}$ , равные разности химических потенциалов исходного реагента и продукта брутто-превращения для избранного сопряженного брутто-процесса  $\Sigma j$ , а соответствующие им «динамические» движущие силы  $X'_{\Sigma j}$  — разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп брутто-превращений. В рассматриваемом примере  $X'_{\Sigma j} = \tilde{R} - \tilde{P}_j$ .

Данная особенность уравнений (20.16) является чрезвычайно важной, так как позволяет для химических превращений распространить действие уравнений взаимности на области, сколь угодно удаленные от состояния термодинамического равновесия и поэтому традиционно считавшиеся уделом рассмотрения «нелинейной» неравновесной термодинамики (см. главу 21), не поддающейся, как обычно полагают, существенной алгоритмизации, а значит, обобщениям.

Рассмотренный простейший пример позволяет сделать важное обобщение: скорости параллельно протекающих и линейно независимых стехиометрических брутто-реакций  $R_{\Sigma i} \xrightleftharpoons{\Sigma i} P_{\Sigma i}$  ( $i = 1, \dots, m$ ) являются взаимозависимыми при наличии у этих брутто-реакций общих интермедиатов. (Здесь  $R_{\Sigma i}$  и  $P_{\Sigma i}$  — исходная и конечная реакционные группы для брутто-превращения  $\Sigma i$ .) При этом в ситуации, когда схемы этих превращений являются линейными относительно интермедиатов (или сводимыми к линейным), уравнения (20.16) легко обобщаются в «модифицированные» уравнения взаимности Онзагера:

$$J_{\Sigma i} \equiv v_{\Sigma i} = \sum_{j=1}^m \Lambda_{ij} X'_{\Sigma j} \equiv \sum_{j=1}^m \Lambda_{ij} (\tilde{R}_{\Sigma j} - \tilde{P}_{\Sigma j}), \quad (20.17)$$

где  $J_{\Sigma i} \equiv v_{\Sigma i} \equiv \frac{d\xi_{\Sigma i}}{dt}$  — скорость превращения по брутто-каналу  $\Sigma i$ , а  $\tilde{R}_{\Sigma j}$  и  $\tilde{P}_{\Sigma j}$  — термодинамические напоры соответствующих реакционных групп.

«Динамические» движущие силы  $X'_{\Sigma j} \equiv \tilde{R}_{\Sigma j} - \tilde{P}_{\Sigma j}$  задаются **внешними** (по отношению к процессам превращений интермедиатов внутри рассматриваемой системы) параметрами — термодинамическими напорами исходной и конечной реакционных групп для соответствующего брутто-превращения.

Уравнения типа (20.17) для взаимосвязи скорости сопряженных стехиометрических брутто-реакций справедливы для любых схем превращений, линейных относительно интермедиатов, включая каталитические реакции (см. упомянутый выше учебник В. Пармона). При этом значение  $\Lambda_{ij}$  может выражаться существенно более сложными, чем (20.15), соотношениями и зависеть не только от параметров  $\epsilon_{ij}$ , но и от термодинамических напоров отдельных реагентов брутто-реакций (см. пример в разд. 20.3.5). При этом всегда  $\Lambda_{ii} \geq 0$ . Однако связь между недиагональными перекрестными коэффициентами  $\Lambda_{ij}$  и  $\Lambda_{ji}$  может быть несколько более сложной, чем в традиционных уравнениях Онзагера (см. разд. 20.3.6).

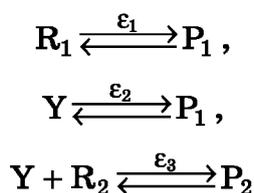
Уравнения (20.17) можно рассматривать как обобщение рассмотренных выше уравнений Хориути — Борескова (см. разд. 19.3.2) на произвольную систему параллельно протекающих стехиометрических брутто-процессов. Поэтому соотношения (20.17) можно называть **соотношениями взаимности Хориути — Борескова — Онзагера**. В каталитических системах данные соотношения описывают взаимосвязь, например, скоростей основного («целевого») катализируемого и побочных к нему процессов, вызывающих неселективность целевого каталитического превращения. Существенно, что соотношения типа (20.17) можно использовать даже при отсутствии данных о конкретной схеме протекающих процессов, т. е. так же, как и феноменологические соотношения взаимности Онзагера.

### *20.3.5. Пример вычисления коэффициентов взаимности Хориути — Борескова — Онзагера для параллельных брутто-реакций с общими интермедиатами*

Рассмотрим два параллельно протекающих стехиометрических брутто-процесса  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$ :



которые осуществляются по схеме



с общим интермедиатом  $\mathbf{Y}$  и «внешними» реагентами  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$ ,  $\mathbf{P}_1$  и  $\mathbf{P}_2$ .

Динамические движущие силы рассматриваемых брутто-процессов выражаются соотношениями

$$\begin{aligned} X'_{\Sigma 1} &= \tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1, \\ X'_{\Sigma 2} &= \tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2. \end{aligned}$$

Выразим стационарные скорости обоих брутто-превращений в соответствии с соотношениями взаимности Хориути — Борескова — Онзагера:

$$J_{\Sigma 1} \equiv v_{\Sigma 1} = \frac{d[\mathbf{P}_1]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{P}}_1) = \Lambda_{11}(\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) + \Lambda_{12}(\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2),$$

$$J_{\Sigma 2} \equiv v_{\Sigma 2} = \frac{d[\mathbf{P}_2]}{dt} = \varepsilon_3(\tilde{\mathbf{Y}} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2) = \Lambda_{21}(\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) + \Lambda_{22}(\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2).$$

В стационарных по интермедиату  $\mathbf{Y}$  условиях

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{Y}}) - \varepsilon_2(\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{P}}_1) - \varepsilon_3(\tilde{\mathbf{Y}} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2) = 0,$$

и поэтому

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}}_1 + \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{P}}_1 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{P}}_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2}.$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} v_{\Sigma 1} &= \frac{d[\mathbf{P}_1]}{dt} = \frac{\varepsilon_2}{\alpha} (\varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}}_1 + \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{P}}_1 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{P}}_2 - \varepsilon_1 \tilde{\mathbf{P}}_1 - \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{P}}_1 - \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{P}}_1) = \\ &= \frac{\varepsilon_2}{\alpha} (\varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}}_1 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{P}}_2 - \varepsilon_1 \tilde{\mathbf{P}}_1 - \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{P}}_1 \pm \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2) = \\ &= \frac{\varepsilon_2}{\alpha} \{ \varepsilon_1(\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) - \varepsilon_3(\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2) + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2(\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) \} = \\ &= \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2)}{\alpha} (\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) - \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\alpha} (\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2), \end{aligned}$$

где  $\alpha \equiv \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2$ , и в ходе алгебраических преобразований в числителе был добавлен и вычтен член  $\varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_1 \tilde{\mathbf{R}}_2$ .

Аналогично:

$$\begin{aligned} v_{\Sigma 2} &= \frac{d[\mathbf{P}_2]}{dt} = \frac{\varepsilon_3}{\alpha} (\varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_1 + \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{P}}_1 + \\ &+ \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{P}}_2 - \varepsilon_1 \tilde{\mathbf{P}}_2 - \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{P}}_2 - \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{P}}_2 \pm \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_1) = \end{aligned}$$

$$= -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha} (\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) + \frac{\varepsilon_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\alpha} (\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2).$$

Следовательно,

$$\Lambda_{11} = \frac{\varepsilon_2}{\alpha} (\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2),$$

$$\Lambda_{12} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\alpha},$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha},$$

$$\Lambda_{22} = \frac{\varepsilon_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}{\alpha}.$$

Заметим, что для данного примера  $\Lambda_{12} \neq \Lambda_{21}$ . Однако при близости рассматриваемой системы к равновесию и возможности использовать традиционные уравнения взаимности Онзагера симметрия традиционных недиагональных коэффициентов  $L_{ij}$  все же имеет место.

Действительно, реальные движущие силы брутто-процессов — это сродства брутто-превращений:

$$\begin{aligned} X_{\Sigma_1} &= A_{r\Sigma_1} - \mu_{R1} - \mu_{P1}, \\ X_{\Sigma_2} &= A_{r\Sigma_2} - \mu_{R1} - \mu_{P1} - \mu_{P2}. \end{aligned}$$

В случае близости рассматриваемой системы к равновесию  $\tilde{\mathbf{R}}_1 \approx \tilde{\mathbf{P}}_1$  и  $\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 \approx \tilde{\mathbf{P}}_2$ . При этом  $X_{\Sigma_1} < RT$ ,  $X_{\Sigma_2} < RT$  и

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} (\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2) &= -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\alpha} (\tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 - \tilde{\mathbf{P}}_2) \approx \\ &\approx -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\alpha} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2 \cdot \frac{A_{r\Sigma_2}}{RT} \equiv -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha \cdot RT} X_{\Sigma_2}. \end{aligned}$$

С другой стороны,

$$\Lambda_{21} (\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha} (\tilde{\mathbf{R}}_1 - \tilde{\mathbf{P}}_1) \approx -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_1 \frac{A_{r\Sigma_1}}{RT} \equiv -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha \cdot RT} X_{\Sigma_1}.$$

Иными словами, видно, что в случае близости обоих рассматриваемых брутто-процессов к термодинамическому равновесию справедливы традиционные уравнения Онзагера:

$$\begin{aligned} J_{\Sigma_1} = v_{\Sigma_1} &= L_{11} A_{r\Sigma_1} + L_{12} A_{r\Sigma_2}, \\ J_{\Sigma_2} = v_{\Sigma_2} &= L_{21} A_{r\Sigma_1} + L_{22} A_{r\Sigma_2}, \end{aligned}$$

записанные через реальные движущие силы брутто-процессов  $X_{\Sigma_1} = A_{r\Sigma_1}$  и  $X_{\Sigma_2} = A_{r\Sigma_2}$ . При этом, как и требуется, недиагональные элементы матрицы взаимности Онзагера оказываются симметричными относительно перестановки индексов:

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{R}}_2}{\alpha \cdot RT}.$$

Примеры нахождения коэффициентов  $\Lambda_{ij}$  для большого числа разнообразных схем рассмотрены в упомянутом выше учебнике В. Пармона.

Приведенные выше выводы справедливы для стехиометрических брутто-превращений, которые линейны относительно интермедиатов. К сожалению, в ситуациях, когда параллельные стехиометрические брутто-процессы описываются схемами, нелинейными относительно интермедиатов, и протекают вдали от равновесия, в общем случае уравнения Хориути — Борескова — Онзагера оказываются неприменимыми.

### 20.3.6. Взаимосвязь значений недиагональных коэффициентов уравнений взаимности Хориути — Борескова — Онзагера

В классических уравнениях Онзагера коэффициенты взаимности  $L_{ij}$  обладают симметрией относительно перестановки индексов  $i$  и  $j$ . В то же время, как показано в выше приведенном примере, коэффициенты взаимности  $\Lambda_{ij}$  в общем случае такой симметрией могут не обладать. Тем не менее для схем параллельных стехиометрических брутто-превращений, линейных относительно интермедиатов, несложно найти взаимосвязь коэффициентов  $\Lambda_{ij}$  и  $\Lambda_{ji}$  для  $i \neq j$ .

Действительно, рассмотрим уравнения взаимности Хориути — Борескова — Онзагера (20.17) вблизи равновесия системы, т. е. в случае  $\tilde{R}_{\Sigma j} \approx \tilde{P}_{\Sigma j}$  ( $j = 1, \dots, m$ ). При этом, как показано в разделе 19.3.1,

$$\tilde{R}_{\Sigma j} - \tilde{P}_{\Sigma j} \approx \tilde{R}_{\Sigma j} A_{r\Sigma j} / RT = \tilde{R}_{\Sigma j} X_{\Sigma j} / RT, \quad (20.20)$$

где  $X_{\Sigma j} \equiv A_{r\Sigma j}$  — термодинамическая движущая сила (средство) для канала  $\Sigma j$  стехиометрического брутто-процесса.

Поскольку при этом вблизи равновесия справедливы классические уравнения взаимности Онзагера

$$v_{\Sigma i} = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_{\Sigma j} = \sum_{j=1}^m L_{ij} A_{r\Sigma j}, \quad (20.21)$$

где  $L_{ij}$  — симметричные относительно индексов феноменологические коэффициенты традиционного уравнения взаимности Онзагера, сопоставляя (20.20) и (20.21), сразу получаем:

$$\Lambda_{ij} \tilde{R}_{\Sigma j} / RT \approx L_{ij}.$$

Поскольку  $L_{ij} = L_{ji}$ , отсюда следует соотношение

$$\Lambda_{ij} \tilde{R}_{\Sigma j} \approx \Lambda_{ji} \tilde{R}_{\Sigma i}, \quad (20.22)$$

позволяющее найти функциональную связь для  $\Lambda_{ij}$  и  $\Lambda_{ji}$ , даже не зная конкретных схем каталитических превращений для рассматриваемой группы параллельных стехиометрических брутто-процессов.

## 20.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ДОСТИЖЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

При неизменных внешних условиях в неравновесной системе может установиться стационарное состояние. Особенностью такого состояния является неизменность во времени значений внутренних термодинамических параметров, характеризующих состояние системы и, как следствие, отсутствие (равенство нулю) потоков этих параметров. Значение таких внутренних параметров определяется протеканием спонтанных процессов, возбуждаемых внутренними термодинамическими силами.

Например, в стационарном состоянии открытой химически реакционноспособной системы протекание внутренних процессов обеспечивает постоянство во времени концентрации промежуточных продуктов-интермедиатов, устанавливающееся за счет. При этом скорости изменения концентрации интермедиатов (потоки этих параметров) равны нулю, а само стационарное состояние системы достигается при определенных соотношениях между скоростями элементарных реакций, ответственных за образование и исчезновение интермедиатов.

Суммарная энтропия открытой системы в стационарном состоянии также постоянна, т. е.  $dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt = 0$ . Однако при этом члены  $d_e S/dt$  и  $d_i S/dt$ , соответствующие процессам обмена системы с окружающей средой и необратимым процессам внутри системы, могут быть отличны от нуля.

И. Пригожиным было обнаружено, что существует строгая взаимосвязь между скоростью производства энтропии за счет самопроизвольных необратимых процессов внутри открытой системы и установлением в ней стационарного неравновесного состояния. При этом во многих случаях характер изменения во времени величины  $d_i S/dt$  или сопряженной с этой величиной скорости диссипации энергии  $P$  позволяет установить наличие спонтанной эволюции открытой системы к стационарному состоянию.

Проблема выявления критерия эволюции системы к стационарному состоянию сходна с проблемой классической термодинамики о предсказании направления самопроизвольных необратимых процессов в замкнутых системах. Так, в изолированной системе в соответствии со вторым началом термодинамики необратимые изменения происходят только в направлении увеличения энтропии. При этом в конечном равновесном состоянии энтропия достигает своего максимального значения. Аналогично в замкнутых системах, состояние которых описывается соответствующими термодинамическими потенциалами (например, функцией Гиббса для изобарических-изотермических условий, функцией Гельмгольца для изохорических-изотермических условий и т. п.) спонтанная эволюция к равновесному состоянию происходит по направлению достижения минимума соответствующего потенциала.

Общая теория термодинамики неравновесных процессов позволяет также ответить и на вопрос об устойчивости неравновесных стационар-

ных состояний системы по отношению к самопроизвольным флуктуациям внутренних термодинамических параметров. При этом оказывается, что исследовать эту устойчивость можно также путем анализа изменения величины скорости производства энтропии или скорости диссипации энергии при выводе системы из стационарного состояния.

*20.4.1. Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию*

Рассмотрим открытую изотермическую систему, в которой одновременно протекают  $m$  внутренних необратимых процессов, связанных с изменением термодинамических параметров  $a_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ). Скорость диссипации энергии и связанная с этим скорость производства энтропии в такой системе определяются положительно определенным выражением (20.5):

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^m J_i X_i > 0.$$

Пусть система находится вблизи состояния термодинамического равновесия. При этом справедливы линейные соотношения взаимности Онзагера между значениями потоков и сопряженных им термодинамических сил:  $J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j$ . Поэтому значение скорости диссипации энергии в данном случае принимает вид функционала Рэлея — Онзагера, квадратичного относительно независимых термодинамических сил  $X_i$ :

$$P = P\{X_1, X_2, \dots, X_m\} = T d_i S / dt = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m L_{ij} X_i X_j. \quad (20.23)$$

Естественно предположить, что установление стационарного состояния с  $\bar{J}_i = 0$  для потока внутреннего параметра  $a_i$  является следствием самопроизвольных изменений внутренних термодинамических сил  $X_i$ . Исследуем характер зависимости величины  $P$  от силы  $X_i$ , взяв частную производную  $\partial P / \partial X_i$  при постоянных  $X_j$  с  $j \neq i$ .

В связи с особенностью конструкции функционала Рэлея — Онзагера (20.23) и независимостью значений  $L_{ij}$  от внутренних сил  $X_i$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X_i}\right)_{X_{j,j \neq i}} = 2\left(\sum_{j=1}^m L_{ij} X_j\right) = 2J_i.$$

Следовательно, в области справедливости линейной термодинамики условие достижения стационарного состояния по некоторому внутреннему параметру  $a_i$  (например, концентрации вещества-интермедиата), т. е. равенство нулю соответствующего этому параметру потока

$$\bar{J}_i \equiv \frac{da_i}{dt} = 0,$$

и условие экстремума функционала  $P$ , т. е.

$$(\partial P / \partial X_i)_{X_{j,j \neq i}} = 0, \quad (20.24)$$

эквивалентны.

Существенно, что величина  $P$  является положительно определенным квадратичным выражением во всей допустимой области изменения независимой переменной  $X_i$ . Поэтому равенство нулю производной  $(\partial P / \partial X_i)_{X_{j,j \neq i}} = 0$  является условием минимума функции  $P\{X_1, X_2, \dots, X_m\}$  по независимой переменной  $X_i$ . Данный минимум является **единственным**.

Аналогично получаем условия стационарности и для потоков других внутренних переменных. Например, условие  $\bar{J}_k = 0$  для  $k \neq i$  эквивалентно условию

$$(\partial P / \partial X_k)_{X_{j,j \neq k}} = 0. \quad (20.25)$$

Таким образом, вывод об эквивалентности условий минимума функционала  $P \equiv T \frac{d_i S}{dt}$  и достижения стационарности состояния справедлив для произвольной системы, в которой протекает любое количество внутренних термодинамических процессов, связанных между собой линейными соотношениям взаимности Онзагера. Очевидно также, что вместо изотермической системы можно рассмотреть аналогичным образом и локальные процессы, осуществляющиеся в заданной точке системы. Поэтому соотношения, подобные (20.24) и (20.25), выражают важное свойство необратимых процессов в любых открытых системах, находящихся вблизи термодинамически равновесного состояния. При неизменных внешних условиях в стационарном состоянии открытой системы, близкой к термодинамическому равновесию, скорость производства энтропии является постоянной, положительной и минимальной.

Этот вывод является основным содержанием теоремы И. Пригожина (1947 г.). Существенно также, что в связи с положительной определенностью функционала Релея — Онзагера по мере самопроизвольной эволюции системы к стационарному состоянию возможно лишь монотонное уменьшение величины  $P$  и, как следствие, величины  $\frac{d_i S}{dt}$ , т. е.

$$dP/dt < 0 \text{ и } d_i S^2 / d^2 t < 0. \quad (20.26)$$

Поэтому принцип минимума скорости производства энтропии является количественным критерием (т. е. необходимым и достаточным условием) для выявления направления самопроизвольных изменений в открытой системе вблизи термодинамического равновесия или, иными словами, количественным критерием ее эволюции к стационарному состоянию. В изотермической системе принцип минимума скорости производства энтропии полностью эквивалентен принципу минимума скорости диссипации энергии, сформулированному Онзагером в 30-е годы XX в. при рассмотрении частных задач электродинамики.

Таким образом, для систем, находящихся вблизи равновесия, отслеживание характера изменения скорости производства энтропии (или скорости диссипации энергии) позволяет обнаружить эволюцию системы в единственно возможное стационарное состояние. В самом деле, по мере эволюции системы из некоторого исходного состояния к стационарному величина  $P = Td_iS/dt$  монотонно уменьшается. Однако значение  $P$  остается при этом положительным и постепенно приближается к минимальному постоянному положительному значению, которое отвечает достижению конечного стационарного состояния.

Справедливость критерия эволюции Пригожина легко подтвердить прямым анализом эволюции систем с большим числом обратимых химических процессов вблизи их термодинамического равновесия. Известны положительные результаты экспериментальной проверки этого критерия и в биологии, например, путем исследования скорости удельной теплопродукции живого организма при развитии зародыша этого организма: скорость удельной (на единицу массы организма) теплопродукции резко уменьшается при приближении развивающегося организма к стадии зрелости и достигает в стационарном состоянии зрелости наименьшего значения [1]. Хорошо известным примером является и хороший аппетит растущих детей: удельное (на единицу массы тела) поглощение ими пищи существенно превышает потребность в питании здорового человека зрелого возраста, организм которого находится в состоянии, близком к стационарному.

#### *20.4.2. Устойчивость стационарного состояния вблизи равновесия*

Как следует из теоремы Пригожина, вблизи термодинамического равновесия любое отклонение от стационарного состояния за счет случайного возмущения (флуктуации) внутренних параметров вызывает увеличение скорости производства энтропии. Однако самопроизвольная эволюция системы вновь уменьшит скорость производства энтропии до минимального значения. Таким образом, стационарное состояние открытой системы вблизи равновесия является устойчивым. При этом очевидно, что условием устойчивости стационарного состояния является неравенство  $\delta P = P^* - P > 0$  при любом случайном возмущении (флуктуации) внутренних параметров от их стационарных значений; здесь  $P$  и  $P^*$  — значения скорости диссипации энергии до и после произошедшего возмущения.

Данный критерий устойчивости стационарного состояния с обязательностью выполняется для любых открытых систем, в которых значения потоков  $J_i$  и термодинамических сил  $X_i$  для происходящих внутренних процессов связаны соотношением взаимности Онзагера. Покажем это.

Пусть в результате некоторого возмущения в системе (например, флуктуации концентрации одного или нескольких интермедиатов) произошло изменение движущих сил  $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) относительно их стационарного значения  $\bar{X}_i$  на величину  $\delta X_i$ . При этом стационарный поток  $\bar{J}_i$  изменится на величину  $\delta J_i$  и новое значение потока станет равным

$$J_i^* = \sum_{j=1}^m L_{ij} (\bar{X}_j + \delta X_j) = \sum_{j=1}^m L_{ij} \bar{X}_j + \sum_{j=1}^m L_{ij} \delta X_j \equiv \bar{J}_i + \delta J_i = \bar{J}_i + \sum_{j=1}^m L_{ij} \delta X_j .$$

Однако в стационарном состоянии  $\bar{J}_i = 0$ . Поэтому

$$J_i^* \equiv \delta J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} \delta X_j ,$$

т. е. величины потоков  $\delta J_i$ , возникших при возмущении системы, линейно зависят от значения возмущений движущих сил  $\delta X_j$  относительно их значения в стационарном состоянии. Очевидно, что приращение скорости диссипации энергии  $\delta P$ , связанное с внутренними процессами, которые возникают в системе вследствие любого малого возмущения, всегда положительно. Действительно, в силу положительной определенности функционала Релея — Онзагера:

$$\begin{aligned} \delta P = P^* - P &= \sum_{i=1}^m J_i^* (X_i + \delta X_i) - \sum_{i=1}^m \bar{J}_i \cdot X_i = \sum_{i=1}^m J_i^* \delta X_i = \\ &= \sum_{i=1}^m \delta J_i \cdot \delta X_i = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m L_{ij} \delta X_i \delta X_j > 0 \end{aligned}$$

Таким образом, неравенство

$$\delta P = \sum_{i=1}^m \delta J_i \cdot \delta X_i > 0 \quad (20.27)$$

является критерием устойчивости стационарного состояния. Отметим, что для системы с одной внутренней переменной неравенство (20.27) соответствует ситуации, когда направление потока  $\delta J$ , вызванного возмущением стационарного значения термодинамической силы  $\delta X$ , совпадает с направлением этого возмущения. Последующая спонтанная эволюция системы вызовет уменьшение возмущения  $\delta X$  и возвращение тем самым системы в ее первоначальное стационарное состояние.

Графическая интерпретация полученных выше выводов относительно устойчивости стационарных состояний, возникающих вблизи устойчивого термодинамического равновесия, представлена на рисунке 20.7.

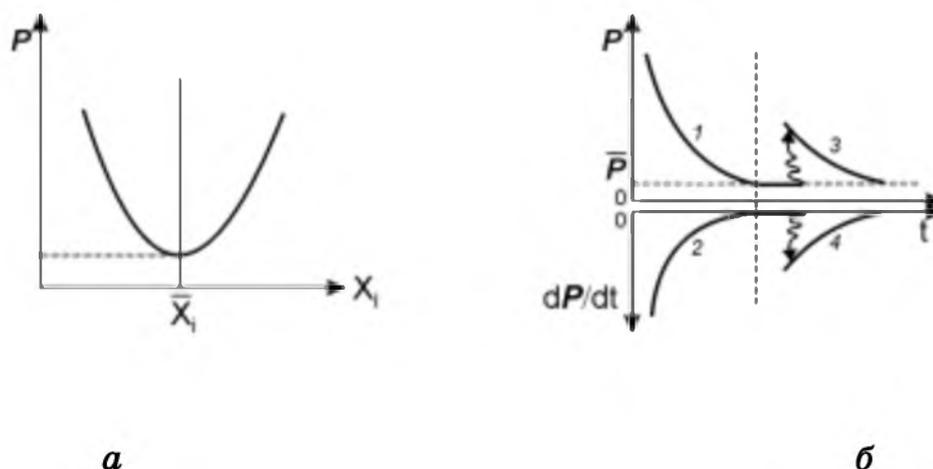


Рис. 20.7

Скорость диссипации энергии (или, что то же, производства энтропии) вблизи стационарной точки для системы, близкой к термодинамическому равновесию: а — зависимость величины  $P = Td_iS/dt$  от величины термодинамических движущих сил  $X_i$  около стационарной точки  $\bar{X}_i$ ; б — зависимость от времени величин  $P$  (1, 3) и  $dP/dt$  (2, 4) при приближении к стационарному состоянию вблизи равновесия; вертикальная пунктирная линия соответствует моменту практического достижения системой стационарного состояния, а волнистая линия — выводу системы из стационарного состояния за счет внутреннего возмущения (флуктуации) стационарного значения параметра  $a_i$

Если в результате случайной флуктуации величины термодинамической силы  $X_i$  около ее стационарного значения  $\bar{X}_i$  система незначительно отклонится от стационарного состояния, изображенного на рисунке 20.7а, то вследствие справедливости неравенства (20.26) в ней должны произойти такие внутренние изменения, которые повлияют на значение  $X_i$  и вновь возвратят систему к исходному стационарному состоянию (см. рис. 20.7). Таким образом, система, находящаяся в стационарном состоянии, не может самопроизвольно выйти из этого состояния за счет внутренних необратимых изменений. Это и означает, что данное стационарное состояние является устойчивым. При этом самопроизвольное возвращение в стационарное состояние при незначительных возмущениях аналогично проявлению известного принципа Ле-Шателье, который является следствием устойчивости термодинамически равновесных состояний.

Из монотонного во времени (20.26) характера изменения величин  $P$  и  $d_iS/dt$  в ходе спонтанной эволюции системы следует, в частности, важный вывод о том, что вблизи термодинамического равновесия в системе не могут происходить периодические автоколебательные процессы. В самом деле, периодические процессы описываются замкнутыми траекториями эволюции значений некоторых внутренних термодинамических параметров системы (например, концентраций интермедиатов, температуры и т. п.). Следовательно, и величины  $J_i$  и  $X_i$  должны периодически принимать одни и те же значения. Это несовместимо с однонаправлен-

ным и монотонным во времени изменением  $P$  и ее постоянством в точке стационарности.

В соответствии с терминологией теории дифференциальных уравнений и теории устойчивости по А. М. Ляпунову\*, устойчивому стационарному состоянию соответствует особая точка типа «устойчивый узел» (см. разд. 21.5.2).

### Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений

1. Какими свойствами обладают коэффициенты взаимности Онзагера? Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние диффузии и химических брутто-превращений?

2. Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние теплопроводности и химических брутто-превращений? В чем отличие свойств коэффициентов для «классических» и «модифицированных» уравнений Онзагера?

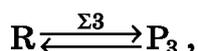
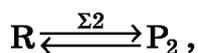
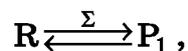
3. Почему теорема И. Пригожина о скорости производства энтропии интересна для химии и каковы условия ее применимости?

4. Рассмотрите причину появления эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона в неоднородных проводниках с помощью методов феноменологической линейной термодинамики. Каков физический смысл параметров, определяющих величину соответствующих эффектов?

5. Рассмотрите с помощью методов линейной термодинамики транспорт ионов через мембрану с приложенным к ней электрическим потенциалом.

6. Выведите уравнения для феноменологического описания активного транспорта вещества через мембрану (разд. 20.3.2) в случае сопряжения переноса вещества через мембрану с химическими процессами, протекающими вдали от равновесия (т. е. при условии  $|A_{rj}| > RT$ ).

7. Напишите феноменологические уравнения Хориути — Борескова — Онзагера для трех параллельно протекающих и взаимодействующих стехиометрических брутто-реакций



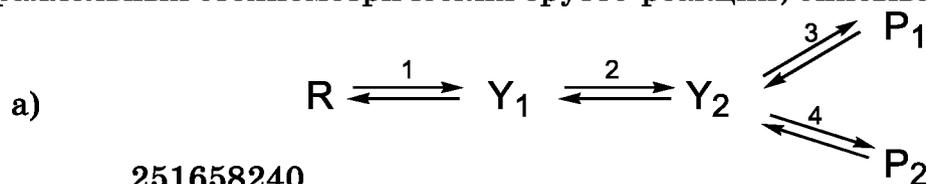
осуществляющихся в гомогенной изотермической системе через мономолекулярные превращения интермедиатов. Объясните смысл всех входящих в эти выражения величин и напишите известные вам соотноше-

---

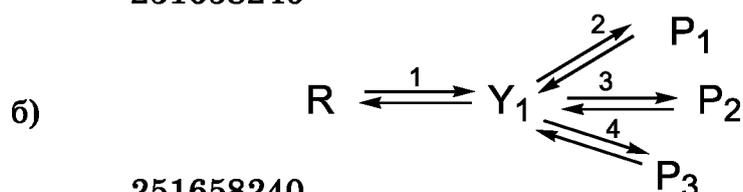
\* Александр Михайлович Ляпунов (1857–1918) — выдающийся российский математик, профессор Харьковского университета, создатель теории устойчивости динамических систем.

ния между ними. Как будут выглядеть эти уравнения, если компонент  $P_3$  является интермедиатом и его концентрация стационарна?

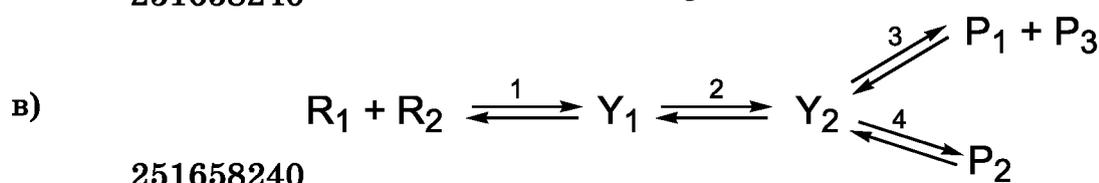
8. Найдите значение коэффициентов взаимности  $\Lambda_{ij}$  для скорости параллельных стехиометрических брутто-реакций, описываемых схемами:



251658240



251658240



251658240

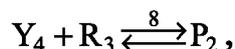
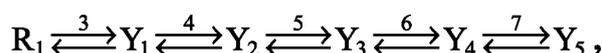
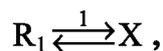
Здесь  $R_i$  и  $P_i$  — исходные реагенты и продукты брутто реакций.

Символами « $Y_i$ » обозначены интермедиаты, по концентрации которых устанавливается стационарное состояние.

Найдите выражение для уравнений взаимности Хориути — Борескова — Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии диффузии реагентов. Коэффициенты диффузии для всех реагентов считать одинаковыми.

9. Стехиометрическая брутто-реакция  $R + R_2 \xrightleftharpoons{\Sigma 1} P_1$  сопровождается протеканием параллельной тоже стехиометрической брутто-реакции  $R_1 + R_3 \xrightleftharpoons{\Sigma 2} P_2$ .

Найдите коэффициенты взаимности  $\Lambda_{ij}$  для взаимовлияния этих брутто-реакций, если превращения в системе описываются схемой:



где  $X$  и  $Y_i$  — интермедиаты. При каких условиях можно ожидать, что вместо образования побочного продукта  $P_2$  он будет расходоваться?

10. Найдите значение коэффициентов взаимности  $\Lambda_{ij}$  для параллельных стехиометрических брутто-реакций



# ГЛАВА 21

## ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ (НЕЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

### 21.1. ВОЗМОЖНОСТЬ САМООРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ УДАЛЕННОСТИ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Вдали от состояния термодинамического равновесия связь между термодинамическими потоками и силами может стать нелинейной, и поэтому линейные соотношения взаимности Онзагера в общем случае не выполняются. Это не позволяет в полной мере использовать развитый в главе 10 формализм для анализа состояния и эволюции открытых систем, удаленных от термодинамического равновесия. Анализ таких систем является предметом **нелинейной неравновесной термодинамики**.

Развитие теории термодинамики сильно неравновесных систем было начато в основном работами И. Пригожина и П. Гленсдорфа\* (1954 г.). Особый интерес к этой области термодинамики возник после того, как было обнаружено, что при наличии сильной нелинейности во взаимосвязи термодинамических сил и потоков открытые системы вдали от их равновесия в ряде случаев способны к **самоорганизации**, т. е. спонтанному возникновению упорядоченных в пространстве или во времени структур, не описываемых классической равновесной термодинамикой.

Отдельные примеры самоорганизации в сильно неравновесных системах были известны и до работ И. Пригожина. Это процессы образования ячеистой структуры в неоднородно нагретом горизонтальном слое жидкости, возникновения турбулентности и вихрей в потоках быстро движущегося газа или жидкости и т. д. С конца 50-х гг. XX в. «нелинейные самоорганизующиеся» процессы стали известны и в химии. Наиболее яркими примерами такой самоорганизации стали «осциллирующие» каталитические реакции.

Во всех явлениях образования упорядоченных структур при протекании необратимых процессов в сильно неравновесных открытых системах общим является совместное (кооперативное) движение или химическое превращение больших групп молекул. Иногда для подчеркивания особенностей таких процессов используют термин «синергетика» (от

---

\* *Пауль Гленсдорф (Paul Glansdorff) (1904–1999)* — известный немецкий физик, долгие годы работавший вместе с И. Пригожиным.

греч. *synergia* — совместное, или кооперативное, действие). Физическая природа синергетики состоит в том, что в нелинейной области, вдали от равновесного состояния, система может потерять устойчивость, в результате чего малые флуктуации внутренних параметров способны инициировать установление нового режима существования системы — согласованного движения или химического превращения сразу многих частиц.

Возможность самоорганизации в сильно неравновесных системах имеет важнейшее значение для катализа и биологии. Это связано с тем, что любые функционирующие катализаторы, а также живые организмы представляют собой открытые неравновесные химически реакционно-способные системы, для которых характерны большие значения скорости протекающих химических или биохимических превращений и в которых могут существовать большие градиенты концентраций (химических потенциалов) реагирующих веществ, а иногда и большие градиенты температуры, давления, электрического потенциала и т. п.

Вывод о возможности спонтанной самоорганизации материи в условиях сильной неравновесности имел большое мировоззренческое значение, поскольку выявил путь, по которому законы природы вызывают в неравновесных системах появление определенного порядка, а затем — и усложнение и развитие образовавшихся упорядоченных структур. М. Эйген\* в 60–70-е гг. XX в. показал, что в сильно неравновесных химических системах с особыми каталитическими свойствами их элементов возможно возникновение процесса записи информации в виде некоторого молекулярного кода (Нобелевская премия по химии 1967 года). Такой процесс обеспечивает возможность самовоспроизведения этих каталитических структур. В результате нелинейная неравновесная термодинамика стала неотъемлемым элементом физико-химического обоснования всех современных гипотез о путях возникновения и эволюции жизни.

Существенно, что нелинейная термодинамика неравновесных процессов коренным образом изменила статус второго начала термодинамики и роли энтропии. Действительно, оказалось, что в открытых системах вдали от равновесия это начало определяет не только необходимость разрушения упорядоченных равновесных структур, но и возможность создания новых, неравновесных, но также упорядоченных структур. Отражая необратимость всех реальных процессов, второе начало термодинамики выявляет закон и направление развития материи вдали от термодинамического равновесия. Такое понимание второго начала термодинамики снимает кажущееся противоречие между декларируемой этим началом необходимостью возрастания энтропии и, следовательно, беспорядка в изолированной системе и, например, теорией биологиче-

---

\* Манфред Эйген (*Manfred Eigen*) (1927–2019) — крупнейший немецкий физико-химик. В 1967 году присуждена Нобелевская премия (вместе с Р. Норришем и Дж. Портером) по химии «за развитие релаксационных методов исследования быстрых химических реакций».

ской эволюции, предполагающей возможность возникновения самовоспроизводящихся и постепенно усложняющихся структур в живой природе, которая существует только в условиях интенсивного обмена веществом и энергией с внешней средой. В настоящее время общепринятым стало понимание того, что причины возможности как прогрессивной, так и адаптивной эволюции живых систем заключены не только в том, что живая система является открытой, поскольку вместе с окружающей средой она образует закрытую систему, энтропия которой также возрастает при усложнении живой системы, но и в свойстве материи самоорганизовываться в условиях больших потоков энергии и вещества.

Для химических превращений строгое выполнение линейных соотношений взаимности Онзагера обеспечивается при малости (по сравнению с  $RT$ ) значений сродства этих превращений (см. разд. 20.1). Например, при комнатной температуре это соответствует очень небольшой величине  $RT \approx 2,5$  кДж/моль. В то же время для обеспечения возможности полного («количественного») протекания типичных лабораторных или промышленных химических реакций (например, «количественного» синтеза разнообразных соединений путем прямых либо катализируемых превращений) обычно используют условия, когда термодинамические равновесия для интересующих превращений сдвинуты в сторону образования целевого продукта. Поэтому исходные значения сродства проводимого брутто-процесса оказываются значительными и составляют нередко 40–100 кДж/моль, что намного превышает значение  $RT$ . Сродство многих биохимических превращений в живых организмах составляет 4–8 кДж/моль, что также превышает значение  $RT$ .

Таким образом, практически важные химические и биохимические превращения происходят обычно вдали от термодинамического равновесия, т. е. вне области применимости соотношений линейной неравновесной термодинамики. Это значительно усложняет проведение анализа таких процессов термодинамическими методами и нередко требует применения прямых кинетических методов описания эволюции системы с использованием дифференциальных уравнений.

Для анализа эволюции динамических систем, описываемых жесткими кинетическими схемами с детерминированным во времени поведением — «динамических машин», понятие скорости производства энтропии, в отличие от систем вблизи равновесия, не имеет решающего значения. Действительно, траектории эволюции таких систем и поэтому возможность и пути достижения того или иного конечного состояния определяются здесь начальными условиями и конкретным набором дифференциальных уравнений, задающими правила движения и описывающими кинетику превращений, и потому жестко детерминированы. Следовательно, конечный результат такой эволюции однозначно обусловлен и его обычно нельзя предсказать путем сравнения термодинамических свойств начального и конечного состояния системы. Траектории эволюции таких неравновесных систем и свойства особых, например стацио-

нарных, точек и состояний могут быть определены обычно только путем анализа исходной системы кинетических уравнений. При этом необходимым условием адекватности результатов анализа, получаемых прямыми кинетическими методами, являются справедливость априорных представлений о схеме исследуемых химических превращений и достаточно точное знание констант скорости отдельных элементарных стадий таких превращений.

Например, особенностью превращений в химически реакционноспособных системах, функционирующих вдали от термодинамического равновесия, является кинетическая необратимость как брутто-процесса в целом, так и отдельных его стадий (см. разд. 19.4.3). В то же время, как было показано в разделе 19.4.4, используемые при написании кинетических схем априорные предположения о кинетической необратимости конкретных стадий процесса нередко могут оказываться несостоятельными и, следовательно, приводящими к ошибочному результату кинетического анализа.

Целесообразность распространения идей термодинамики на сильно неравновесные динамические системы связана с тем, что термодинамический подход позволяет дать ответы на целый ряд вопросов о состоянии системы или направлении ее эволюции даже в условиях ограниченных или далеко не полных знаний относительно реальной кинетической схемы анализируемого динамического процесса. Типичными являются при этом задачи о нахождении возможных стационарных состояний и их устойчивости. Такие задачи связаны обычно с решением другой основной проблемы: можно ли, зная хотя бы некоторые особенности кинетического поведения системы реакций, но исходя из термодинамических соображений, предсказать такие свойства стационарного состояния, как его единственность или множественность и, безусловно, устойчивость или, наоборот, возможность самопроизвольного перехода системы из одного стационарного состояния в другое при небольших возмущениях либо же найти условия установления устойчивого периодического во времени, например колебательного режима.

## **21.2. КРИТЕРИИ ЭВОЛЮЦИИ В НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЛЕНСДОРФА — ПРИГОЖИНА**

В главе 20 показано, что в области справедливости линейной неравновесной термодинамики (т. е. действия линейных соотношений взаимности Онзагера) и постоянстве во времени внешних условий спонтанная эволюция открытой системы за счет внутренних необратимых процессов характеризуется монотонным уменьшением скорости производства энтропии (скорости диссипации энергии):  $dP < 0$  и  $\frac{dP}{dt} < 0$ .

В открытых системах, находящихся вдали от равновесия, линейные соотношения Онзагера не выполняются. Как следствие, в общем случае нельзя утверждать, что спонтанная эволюция таких систем сопровождается уменьшением скорости производства энтропии. При этом универсальным критерием эволюции систем вдали от равновесия служит обобщение принципа минимизации скорости производства энтропии с учетом специфики нелинейной термодинамики. Ниже рассмотрено содержание этого критерия для систем как пространственно однородных (изотропных), так и имеющих пространственную неоднородность.

Вдали от положения термодинамического равновесия направление спонтанной эволюции открытой системы определяется конкретным поведением функции  $P$  в фазовом пространстве термодинамических сил  $X_i$  и потоков  $J_j$  ( $i, j = 1, \dots, m$ ). При этом в условиях постоянства во времени внешних условий конечное значение функции  $P$  в точке, описывающей стационарное состояние системы в таком фазовом пространстве, не зависит от начальных условий и пути перехода в эту точку.

Для пространственно однородной системы

$$P = \sum_{i=1}^m J_i X_i .$$

Полный дифференциал функции  $P$  может быть расписан в виде

$$dP = \sum_{i=1}^m J_i dX_i + \sum_{i=1}^m X_i dJ_i \equiv d_x P + d_j P ,$$

где слагаемые  $d_x P$  и  $d_j P$  обусловлены изменением величины термодинамических сил и потоков, соответственно.

Для систем, близких к равновесию, справедливы соотношения взаимности Онзагера:

$$J_i = \sum L_{ik} X_k \text{ и } L_{ik} = L_{ki} ,$$

и поэтому

$$d_x P = d_j P = \frac{1}{2} dP ,$$

т. е. каждое из слагаемых  $d_j P$  и  $d_x P$  также является полным дифференциалом.

Соответственно, в общем случае вблизи равновесия

$$\frac{dP}{dt} = \sum_{i=1}^m J_i \frac{dX_i}{dt} + \sum_{i=1}^m X_i \frac{dJ_i}{dt} \equiv \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_j P}{dt} , \quad (21.1)$$

где

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{d_j P}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt} .$$

Последнее соотношение выполняется и в случае пространственной неоднородности открытой системы, в которой полная скорость диссипации энергии в системе описывается соответствующим интегралом по пространству.

Вдали от равновесия линейные соотношения Онзагера не выполняются, и поэтому  $d_x P$  и  $d_j P$  уже не являются полными дифференциалами. Следовательно, изменения величины  $P$  во времени зависят от пути перехода и не могут служить однозначным критерием эволюции системы. Тем не менее, Гленсдорф и Пригожин показали, что вдали от равновесия самопроизвольная эволюция характеризуется монотонным уменьшением величины селективного «силового» дифференциала  $d_x P$ . Это соответствует неравенству

$$d_x P \leq 0 \quad (21.2)$$

или

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0. \quad (21.3)$$

Равенство нулю соответствует достижению стационарного состояния, после чего дальнейших самопроизвольных изменений  $d_x P$  уже не происходит ( $d_x P_{\text{стан}} = 0$ ). Это состояние, как и ранее, соответствует равенству нулю тех потоков, которые вызваны внутренними термодинамическими силами и которые отражают изменения во времени значений внутренних термодинамических параметров.

Доказательство неравенств (21.2) и (21.3) в общем случае достаточно трудоемко (см., например, [1]). Однако для произвольной химической пространственно однородной реакционноспособной системы доказательство теоремы Гленсдорфа — Пригожина является несложным.

Действительно, для произвольной реакционноспособной системы, содержащей  $k$  реагирующих компонентов  $A_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, k$ ) и  $n$  реакционных групп:

$$\begin{aligned} \frac{d_x P}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \frac{dX_{ij}}{dt} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n v_{ij} \frac{dA_{rij}}{dt} = \\ &= \frac{RT}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \left( \frac{d \ln \tilde{n}_i}{dt} - \frac{d \ln \tilde{n}_j}{dt} \right) = \\ &= \frac{RT}{2} \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (v_{i\alpha} - v_{j\alpha}) (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{d \ln \tilde{n}_\alpha}{dt} = \\ &= -\frac{RT}{2} \sum_{\alpha=1}^k \frac{dc_\alpha}{dt} \cdot \frac{d \ln \tilde{n}_\alpha}{dt} = -\frac{RT}{2} \sum_{\alpha=1}^k \exp\left(-\frac{\mu^\circ}{RT}\right) \frac{d\tilde{n}_\alpha}{dt} \cdot \frac{d \ln \tilde{n}_\alpha}{dt} \end{aligned}$$

(см. выражение (19.46) для скорости превращения  $\frac{dc_\alpha}{dt}$  химического компонента  $A_\alpha$ ).

Поскольку обязательно выполнение неравенства

$$\frac{d\tilde{n}_\alpha}{dt} \cdot \frac{d \ln \tilde{n}_\alpha}{dt} \geq 0,$$

то с необходимостью выполняется и искомое неравенство

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0.$$

При этом очевидно, что, в связи со взаимной независимостью всех значений  $\tilde{n}_\alpha$ , условие

$$\frac{d_x P}{dt} = 0$$

экстремума (минимума) неполного дифференциала функции  $P$  во времени с необходимостью соответствует выполнению условия

$$\frac{d\tilde{n}_\alpha}{dt} = 0$$

для всех  $\alpha$ , то есть условию стационарного состояния по всем интермедиятам:

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = 0.$$

Совпадение условий минимума неполного дифференциала функции  $P$  и стационарности по интермедиятам можно установить и иным способом. Для произвольной реакционноспособной химической системы «внутренними» параметрами являются концентрации интермедиагов химических превращений. Поэтому любые спонтанные изменения системы (и, таким образом, изменения величины внутренних движущих сил) связаны с изменением концентраций именно интермедиагов. При этом «селективный силовой» дифференциал  $d_x P$  следует заменить на его полный аналог, связанный с термодинамическими напорами (концентрациями) линейно независимых интермедиагов  $A_\alpha$  брутто-превращений:

$$\begin{aligned} d_x P &\Rightarrow d_\alpha P = \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \frac{\partial X_{ij}}{\partial \tilde{A}_\alpha} d\tilde{A}_\alpha = \\ &= RT \sum_{\alpha=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial [\ln(\tilde{n}_i) - \ln(\tilde{n}_j)]}{\partial \ln(\tilde{A}_\alpha)} \right\} \frac{d\tilde{A}_\alpha}{\tilde{A}_\alpha} \equiv \quad (21.4) \\ &\equiv RT \sum_{\alpha=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (v_{i\alpha} - v_{j\alpha}) (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \right\} d \ln \tilde{A}_\alpha, \end{aligned}$$

где  $\tilde{A}_\alpha$  — термодинамические напоры этих интермедиагов. В случае достижения приведенным «селективным силовым» дифференциалом абсолютного минимума

$$d_{\alpha}P = 0.$$

При этом выражение (21.4) становится тождественным кинетическому условию стационарности по всем интермедиатам  $A_{\alpha}$  в любых реакционноспособных системах, включая системы вдали от термодинамического равновесия, поскольку

$$J(\alpha) = v_{\alpha} = \frac{d[A_{\alpha}]}{dt} \equiv \frac{dc_{\alpha}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (v_{j\alpha} - v_{i\alpha})$$

(см. выражение (19.40) для  $J(\alpha)$ ).

Неравенства (21.2) и (21.3) являются обобщением принципа минимума скорости производства энтропии при спонтанной эволюции системы к стационарному состоянию и в условиях локального равновесия не зависят от предположений о взаимосвязях между значениями потоков и сил. Ввиду большой общности соотношение (21.2) называют **универсальным критерием эволюции Гленсдорфа — Пригожина**. Согласно этому критерию, в любой неравновесной системе с фиксированными граничными условиями самопроизвольные процессы идут так, что **скорость изменения скорости производства энтропии, обусловленного самопроизвольным изменением термодинамических сил за счет процессов внутри системы (т. е. за счет изменения значений «внутренних» переменных), уменьшается**. Знак равенства в выражении (21.2) относится к стационарному состоянию.

Очевидно, что универсальный критерий эволюции Гленсдорфа — Пригожина (21.2) является косвенным следствием второго начала термодинамики для неравновесных процессов. Критерий эволюции (21.2) определяет только ту часть прироста скорости производства энтропии, которая связана с изменением внутренних термодинамических сил за счет самопроизвольных процессов внутри системы. Поэтому в общем случае данный критерий не позволяет ввести некоторую функцию состояния, которая в стационарном состоянии имела бы экстремум, подобно энтропии, энергии Гиббса или иным термодинамическим потенциалам при равновесиях в соответствующих внешних условиях. Тем не менее, в некоторых случаях  $d_x P$  или сходные с этим дифференциалом функции приобретают свойства полного дифференциала и в сильно неравновесной области, что также позволяет ввести функции типа локальных потенциалов с экстремальными свойствами. Соответствующим примером для химически реакционноспособных систем являются функции Ляпунова, обсуждаемые в разделе 21.4.

Принципиально важным следствием существования четкого критерия эволюции системы в открытых системах вдали от равновесия является возможность возникновения в области нелинейной термодинамики упорядоченных структур при протекании необратимых процессов. Такие структуры, возникающие при превышении некоторыми «управляющими» параметрами системы определенных критических значений, При-

гожин назвал диссипативными структурами. Различают пространственные, временные и пространственно-временные диссипативные структуры. Некоторые из них рассмотрены в разделах 21.5 и 21.6.

### 21.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Типичной задачей термодинамики систем вдали от равновесия является анализ устойчивости возможных стационарных состояний системы.

Алгоритм нахождения термодинамических критериев устойчивости стационарных состояний вдали от термодинамического равновесия аналогичен тому, как это делается для систем вблизи равновесия (см. разд. 20.4). А именно, анализируются знаки термодинамических сил, возникающих в системе при малом отклонении от анализируемого стационарного состояния: если система находится в устойчивом стационарном состоянии, то при малом отклонении из этого состояния в системе должны возникнуть силы, стремящиеся вернуть систему в первоначальное положение.

Рассмотрим алгоритм таких рассуждений на примере простейших химических реакций.

Допустим, что в стационарном состоянии значения скорости  $v$  превращения некоторого вещества и соответствующее сродство этого превращения  $A_r$  были функциями внутренних переменных и задавались значениями  $v = \bar{v}$ ;  $A_r = \bar{A}_r$ . При небольшом возмущении (флуктуации) некоторых из этих переменных, определяющих термодинамические силы в системе (например, флуктуации концентрации одного из интермедиатов) значения  $v^*$  и  $A_r^*$  в возмущенном состоянии станут равными:

$$v^* = \bar{v} + \delta v, \quad A_r^* = \bar{A}_r + \delta A_r,$$

где  $\delta v$  и  $\delta A_r$  — величины инициированных возмущениями отклонений от стационарных значений  $v$  и  $A_r$ .

Как показано в разделе 20.4, в случае, когда стационарное состояние находится вблизи термодинамического равновесия и поэтому является устойчивым, происходящее при обсуждаемой флуктуации внутренних параметров приращение скорости диссипации энергии  $\delta P$  в первом приближении равно произведению величин  $\delta v (= \delta J)$  и  $\delta A_r (= \delta X)$  и оказывается положительным:

$$\delta P = \delta J \cdot \delta X = \delta v \delta A_r > 0. \quad (21.5)$$

Положительность величины  $\delta P$  соответствует тому, что система в возмущенном состоянии начинает диссипировать энергию с бóльшей скоростью, и поэтому вследствие необходимости следовать критерию эволюции  $\delta P < 0$  самопроизвольно возвращается из возмущенного состояния к исходному устойчивому стационарному состоянию.

В случае удаленности системы от состояния равновесия критерием эволюции в химической системе с постоянными внешними условиями является неравенство

$$d_x P = \sum_{i=1}^m v_i dA_{ri} \leq 0,$$

причем стационарное состояние отвечает условию  $d_x P = 0$ . Здесь  $i = 1, \dots, m$  — независимые химические превращения.

Поэтому рассмотренное выше изменение скорости диссипации энергии  $\delta P$  за счет флуктуаций внутренних термодинамических сил соответствует изменению величины  $d_x P$ . Следовательно, положительность величины

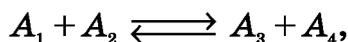
$$\delta_x P \equiv \delta P = \sum_{i=1}^m \delta v_i \cdot \delta A_{ri}$$

также свидетельствует об устойчивости стационарного состояния, так как спонтанная эволюция системы за счет уменьшений  $\delta_x P$  вернет систему в исходное состояние. Если же величина изменения скорости диссипации энергии (производства энтропии) отрицательна:

$$\delta P = \sum_{i=1}^m \delta v_i \cdot \delta A_{ri} < 0, \quad (21.6)$$

то возникшая в стационарном состоянии флуктуация будет развиваться и «уводить» систему от исходного состояния еще дальше. Это означает неустойчивый характер исходного стационарного состояния. Это возможно лишь в случае, когда по крайней мере для одной из элементарных реакций флуктуация в величине движущей силы реакции вызывает в скорости реакции флуктуацию противоположного знака. Существенно, что вблизи состояния равновесия возникновение ситуации  $\delta P < 0$  невозможно.

В качестве примера влияния флуктуации внутренних термодинамических сил, обусловленных флуктуациями концентраций интермедиатов, на параметр  $\delta P$  рассмотрим обратимую бимолекулярную химическую реакцию



где  $A_\alpha$  — разные независимые реагенты-интермедиаты более сложного брутто-процесса. Будем полагать, что система, в которой осуществляется реакция, находится в некотором стационарном состоянии по концентрации этих интермедиатов, определяемом, например, скоростью подачи в систему исходных реагентов.

Скорость и сродство для рассматриваемой реакции определяются выражениями

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \varepsilon(\tilde{A}_1 \cdot \tilde{A}_2 - \tilde{A}_3 \cdot \tilde{A}_4),$$

$$A_r = \mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - \mu_4 = RT(\ln \tilde{A}_1 + \ln \tilde{A}_2 - \ln \tilde{A}_3 - \ln \tilde{A}_4).$$

Найдем изменение скорости диссипации энергии (производства энтропии) в данной реакции при небольшой флуктуации концентрации, например, вещества  $A_1$  в условиях постоянства концентрации остальных реагентов. Флуктуация концентрации  $A_1$  имеет следствием флуктуацию параметра  $\tilde{A}_1$  на величину  $\delta\tilde{A}_1$ , в результате чего

$$\delta v = \varepsilon \tilde{A}_2 \delta \tilde{A}_1, \quad \delta A_r = RT \delta(\ln \tilde{A}_1) = RT \frac{\delta \tilde{A}_1}{\tilde{A}_1}.$$

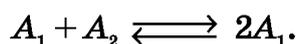
Поэтому для рассматриваемой реакции при любых  $\delta\tilde{A}_1$

$$\delta P = \varepsilon RT \tilde{A}_2 \frac{(\delta \tilde{A}_1)^2}{\tilde{A}_1} > 0.$$

Положительность величины  $\delta P$  соответствует устойчивости состояния рассматриваемой бимолекулярной реакции при условии взаимной независимости реакционных групп безотносительно нахождения системы вблизи или вдали от состояния равновесия и вне зависимости от того, концентрация какого именно компонента претерпела флуктуацию.

Нарушение условия устойчивости (21.5) оказывается возможным в **автокаталитических превращениях**, в которых в составе реакционных групп как исходных реагентов, так и продуктов превращений входят одинаковые компоненты.

Рассмотрим простейшую бимолекулярную реакцию автокаталитического образования вещества-интермедиата  $A_1$  в процессе, сходном с предыдущим:



Очевидно, что для рассматриваемого примера

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \varepsilon (\tilde{A}_1 \cdot \tilde{A}_2 - \tilde{A}_1^2),$$

$$A_r = \mu_1 + \mu_2 - 2\mu_1 = \mu_2 - \mu_1 = RT (\ln \tilde{A}_2 - \ln \tilde{A}_1).$$

При этом флуктуация концентрации вещества  $A_2$  при условии постоянства концентрации вещества  $A_1$  приведет к значениям:

$$\delta v = \varepsilon \tilde{A}_1 \delta \tilde{A}_2,$$

$$\delta A_r = RT \delta(\ln \tilde{A}_2) = RT \frac{\delta \tilde{A}_2}{\tilde{A}_2}$$

и, как следствие, к значению

$$\delta P = \varepsilon RT \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_2} (\delta \tilde{A}_2)^2 > 0.$$

Таким образом, состояние рассматриваемой реакции устойчиво по отношению к флуктуации концентрации вещества  $A_2$ .

Напротив, при флуктуации концентрации вещества-автокатализатора  $A_1$  при условии постоянства концентрации  $A_2$

$$\delta v = \varepsilon(\tilde{A}_2 - 2\tilde{A}_1)\delta\tilde{A}_1,$$

$$\delta A_r = -RT\delta \ln A_1 = -RT \frac{\delta\tilde{A}_1}{\tilde{A}_1}.$$

Следовательно, для рассматриваемой автокаталитической реакции

$$\delta P = -\varepsilon RT(\tilde{A}_2 - 2\tilde{A}_1) \frac{(\delta\tilde{A}_1)^2}{\tilde{A}_1}.$$

Видно, что при  $\tilde{A}_2 > 2\tilde{A}_1$  значение  $\delta P$  становится отрицательным. Последнее означает нарушение условия устойчивости состояния в данной автокаталитической химической системе при возникновении флуктуации концентрации  $A_1$  относительно ее исходного значения при условии  $\tilde{A}_2 > 2\tilde{A}_1$ . Нарушение устойчивости происходит потому, что при обсуждаемых условиях флуктуация в величине движущей силы реакции и приращение скорости реакции за счет этой флуктуации имеют разные знаки.

Обратим внимание, что условие  $\tilde{A}_2 > 2\tilde{A}_1$ , вообще говоря, близко к условию  $\tilde{A}_2 \gg \tilde{A}_1$ , т. е. условию кинетической необратимости автокаталитической реакции или, что то же самое, удаленности рассматриваемого процесса от равновесия.

Использование термодинамических критериев устойчивости для анализа простых конкретных схем типичных модельных химических грунто-процессов рассмотрено в последующих разделах.

Очевидно, что для анализа устойчивости стационарного состояния системы, в которой протекает несколько элементарных химических реакций, необходимо анализировать знак величины

$$\delta P = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \delta v_{ij} \delta\tilde{A}_{rij}.$$

При этом должна быть принята во внимание возможность одновременной и независимой флуктуации концентраций сразу всех реагентов-интермедиатов. Такой многопараметрический анализ обычно бывает достаточно трудоемким. Поэтому для сложных схем превращений, включающих сразу несколько независимых интермедиатов, вместо термодинамических критериев устойчивости обычно используют кинетические критерии устойчивости по Ляпунову (см. разд. 21.5.2). Использование кинетических критериев нередко оказывается существенно более простым, чем термодинамических.

## 21.4. ФУНКЦИОНАЛЫ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ (ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА) РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Удаленность состояния реакционноспособной системы от термодинамического равновесия не позволяет непосредственно использовать следствия теоремы Пригожина, выведенные для «линейной» неравновесной термодинамики. Тем не менее, даже для сильнонеравновесных систем аналитические приемы термодинамики неравновесных процессов позволяют делать важные заключения о свойствах системы, в том числе в ряде случаев — об устойчивости стационарных состояний сложных брутто-процессов. Для некоторых частных случаев возможно доказательство теорем, аналогичных теореме Пригожина.

Использованный в теореме Пригожина функционал Релея — Онзагера (20.6) соответствует скорости диссипации энергии и минимизируется при достижении системой стационарного состояния только при справедливости условий линейной неравновесной термодинамики. Поэтому этот функционал невозможно использовать для анализа направления эволюции и устойчивости химически реакционноспособной системы, находящейся вдали от равновесия. Тем не менее в ряде случаев и здесь можно сконструировать положительно определенные (знакопостоянные) функционалы, значения которых монотонно убывают при самопроизвольной эволюции системы и достигают, как и функционал Релея — Онзагера, своего минимума в стационарном состоянии. Указанные функционалы принято называть функциями Ляпунова. Возможность сконструировать такой функционал соответствует наличию у стационарного состояния устойчивости даже вдали от равновесия.

Особенно легко найти функцию Ляпунова для систем с произвольным набором химических превращений, которые линейны по интермедиятам. Для систем вблизи термодинамического равновесия обсуждаемая функция становится эквивалентной функционалу Релея—Онзагера и соответствует принципу минимальной скорости производства энтропии.

Для нахождения типичного вида интересующего нас функционала рассмотрим химически реакционноспособную систему с произвольной совокупностью молекулярных превращений вблизи термодинамического равновесия.

Скорость диссипации энергии в такой системе с  $m$  реакционными группами описывается выражением:

$$P = \frac{RT}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \epsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) [\ln(\tilde{n}_i) - \ln(\tilde{n}_j)].$$

В случае близости системы к термодинамическому равновесию химические потенциалы взаимодействующих реакционных групп близки, т. е.  $\tilde{n}_i \approx \tilde{n}_j$ . Следовательно,

$$\ln(\tilde{n}_i) - \ln(\tilde{n}_j) \approx \frac{\tilde{n}_i - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_i} \approx \frac{\tilde{n}_i - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_j}.$$

Поэтому в условиях близости к равновесию

$$P \approx \frac{RT}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{n}_i} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j)^2.$$

Здесь индексы  $i, j$  пробегает по всем реакционным группам системы.

Таким образом, для обсуждаемых систем вблизи термодинамического равновесия, согласно теореме Пригожина о минимальной скорости производства энтропии, стационарному состоянию должен соответствовать минимум положительно определенного функционала:

$$\Phi(\{\tilde{A}_\alpha\}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j)^2. \quad (21.7)$$

Здесь под символом  $\Phi(\{\tilde{A}_\alpha\})$  понимается функция от независимых переменных — термодинамических напоров всех линейно независимых компонентов  $A_\alpha$ , присутствующих в системе. В открытой системе термодинамические напоры компонентов, очевидно, могут либо задаваться внешними условиями вследствие фиксации концентраций исходных реагентов и конечных продуктов реакции (при этом  $\tilde{A}_\alpha$  являются внешними переменными), либо определяться внутренними процессами в системе (таковы внутренние переменные  $\tilde{A}_\alpha$  для компонентов-интермедиатов).

Легко проверить, что для системы с произвольной совокупностью мономолекулярных (или сводимых к ним) реакций значению функционала (21.7) соответствует минимум в стационарном состоянии по концентрации интермедиатов даже в условиях, когда система находится вдали от равновесия. Иными словами, функционал  $\Phi(\{\tilde{A}_\alpha\})$  является для такой системы по определению функцией Ляпунова.

Действительно, в системе с мономолекулярными реакциями в стационарном по интермедиату  $A_\alpha$  состоянии

$$J_\alpha = \frac{d[A_\alpha]}{dt} \equiv \frac{dc_\alpha}{dt} = - \sum_{\beta=1}^m \varepsilon_{\alpha\beta} (\tilde{A}_\alpha - \tilde{A}_\beta) \equiv - \frac{1}{4} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{A}_\alpha} = 0, \quad (21.8)$$

где индексы  $i$  и  $j$  и параметры  $\tilde{n}_i$  и  $\tilde{n}_j$  заменили, соответственно, на индексы  $\alpha$  и  $\beta$  и параметры  $\tilde{A}_\alpha$  и  $\tilde{A}_\beta$ , что всегда допустимо для мономолекулярных процессов (при этом  $\alpha, \beta = 1, \dots, m$ ). Таким образом, производная функционала  $\Phi$  по термодинамическому напору независимого интермедиата даже вдали от термодинамического равновесия пропорциональна скорости изменения концентрации этого интермедиата.

Поэтому в стационарном по концентрации интермедиата  $\tilde{A}_\alpha$  состоянии эта производная, как и в случае функционала Релея — Онзагера, обращается в нуль. Одновременно это означает и экстремум в значении функционала  $\Phi$  по соответствующей переменной.

Очевидно при этом, что

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{A}_\alpha} \cdot \frac{d\tilde{A}_\alpha}{dt} = -4 \sum_{\alpha} \frac{d[A_\alpha]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{A}_\alpha}{dt} < 0 \quad (21.9)$$

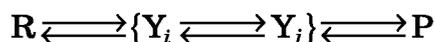
в связи с обязательной положительностью произведения  $\frac{d[A_\alpha]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{A}_\alpha}{dt}$  в случае как термодинамически идеальных, так и неидеальных систем.

Таким образом, функционал, отображаемый выражением (21.7), обладает всеми необходимыми свойствами функции Ляпунова, и его наличие свидетельствует о единственности и устойчивости стационарного состояния кинетической системы, являющейся произвольной совокупностью мономолекулярных (или сводимых к мономолекулярным) превращений даже вдали от состояния равновесия.

Существенно, что в электротехническом эквиваленте рассматриваемой системы (см., например, эквивалентную схему (19.46)) выражение (21.7) описывает диссипацию энергии (выделение джоулевой теплоты) при протекании через схему электрического тока. Действительно, диссипируемая системой тепловая мощность

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m W_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{(U_i - U_j)^2}{R_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m I_{ij} (U_i - U_j).$$

При этом легко проверить, что для рассмотренного в подразделе 19.3.2 брутто-процесса



в стационарном состоянии

$$\Phi(\{\tilde{A}_\alpha\}) = \varepsilon_\Sigma (\tilde{R} - \tilde{P})^2,$$

что также полностью соответствует электротехнической аналогии, так как

$$W = \frac{(U_R - U_P)^2}{R_\Sigma}.$$

Здесь  $U_R$  и  $U_P$  — электрическое напряжение на концах эквивалентной электротехнической схемы, а  $\varepsilon_\Sigma$  и  $R_\Sigma$  — эффективные значения усеченной константы скорости для брутто-превращения (19.45) и суммарного эффективного электрического сопротивления эквивалентной электротехнической схемы.

Несложно проверить, что если интермедиаты превращений входят только в одну из взаимодействующих реакционных групп, то свойствами

функции Ляпунова для совокупности превращений, линейных относительно интермедиатов, обладает функционал

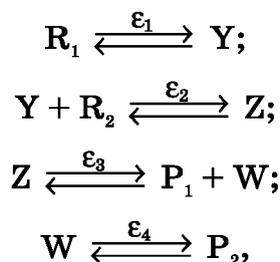
$$\Phi(\{\tilde{A}_\alpha\}) = \sum_i \sum_j \Delta_{ij} \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j)^2, \quad (21.10)$$

где коэффициенты  $\Delta_{ij} = \Delta_{ji} > 0$  подобраны таким образом, чтобы частная производная от выражения (21.10) по термодинамическим напорам каждого из интермедиатов была пропорциональна скорости изменения концентрации этого интермедиата (см. примеры в упомянутом выше учебнике В. Пармона). Для совокупности мономолекулярных превращений все  $\Delta_{ij}$  равны между собой, причем для выражения (21.7)  $\Delta_{ij} \equiv 1$  для любых  $i$  и  $j$ .

Легко проверить справедливость (21.20) на примере брутто-процесса



который осуществляется по схеме:



где  $Y$ ,  $Z$  и  $W$  — независимые интермедиаты. В этом случае функцию Ляпунова удобно представить в виде:

$$\Phi = \frac{\varepsilon_1}{\tilde{P}_1} (\tilde{R}_1 - \tilde{Y})^2 + \frac{1}{\tilde{R}_2 \cdot \tilde{P}_1} \left\{ \varepsilon_2 (\tilde{R}_2 \cdot \tilde{Y} - \tilde{Z})^2 + \varepsilon_3 (\tilde{Z} - \tilde{P}_2 \cdot \tilde{W})^2 \right\} + \frac{\varepsilon_4}{\tilde{R}_2} (\tilde{W} - \tilde{P}_2)^2. \quad (21.13)$$

Найденная функция  $\Phi$  монотонно убывает во времени, как это требуется для функции Ляпунова. Действительно, дифференцируя выражение (21.13) по времени, легко убедиться, что

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} &= \frac{\partial\Phi}{\partial\tilde{Y}} \cdot \frac{d\tilde{Y}}{dt} + \frac{\partial\Phi}{\partial\tilde{Z}} \cdot \frac{d\tilde{Z}}{dt} + \frac{\partial\Phi}{\partial\tilde{W}} \cdot \frac{d\tilde{W}}{dt} = \\ &= -\frac{2}{\tilde{P}_1} \frac{d[Y]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{Y}}{dt} - \frac{2}{\tilde{R}_2 \cdot \tilde{P}_1} \frac{d[Z]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{Z}}{dt} - \frac{2}{\tilde{R}_2} \frac{d[W]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{W}}{dt} < 0 \end{aligned}$$

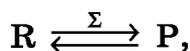
вследствие симбатности значений концентраций и термодинамических напоров интермедиатов:

$$\frac{d[Y]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{Y}}{dt} > 0.$$

Все кинетические схемы, для которых существует положительно определенная (знакопостоянная) функция Ляпунова, имеют единственное стационарное состояние, устойчивое по отношению к концентрации

**интермедиатов** независимо от того, близко или далеко состояние системы от термодинамического равновесия.

Функции, имеющие нулевое значение первой производной по напору интермедиата в стационарном состоянии по этому интермедиату, можно найти и для некоторых нелинейных схем, включая автокаталитические. Например, для брутто-процесса



осуществляющегося по схеме с простейшей автокаталитической стадией



интегрированием выражения для скорости накопления интермедиата  $Y$

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1 (\tilde{R} \cdot \tilde{Y} - \tilde{Y}^2) - \varepsilon_2 (\tilde{Y} - \tilde{P})$$

по параметру  $\tilde{Y}$  нетрудно найти функцию

$$\Phi = 2\varepsilon_1 \left( \frac{\tilde{Y}^3}{3} - \frac{\tilde{R} \cdot \tilde{Y}^2}{2} \right) + \varepsilon_2 (\tilde{Y} - \tilde{P})^2.$$

Для этой функции  $\Phi$  также выполняется соотношение

$$v_Y = \frac{d[Y]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{Y}},$$

и, следовательно, в стационарном по интермедиату  $Y$  состоянии  $\frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{Y}} = 0$ .

Найденная функция  $\Phi$  монотонно убывает во времени:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{Y}} \cdot \frac{d\tilde{Y}}{dt} = -2 \frac{d[Y]}{dt} \cdot \frac{d\tilde{Y}}{dt} < 0.$$

Тем не менее, данная функция все же не является функцией Ляпунова. Действительно, первая скобка в выражении для  $\Phi$  может менять знак, становясь отрицательной при  $\tilde{Y} < \frac{2}{3} \tilde{R}$ . Поэтому может менять знак и вся функция  $\Phi$ . Таким образом, найденный функционал  $\Phi$  не является положительно определенным во всем возможном диапазоне изменения внутренних параметров, т. е. не отвечает требованиям, предъявляемым к функциям Ляпунова. Как следствие, наличие функции  $\Phi$  в данном случае не гарантирует устойчивости стационарного состояния по интермедиату  $Y$ . Действительно, в разделе 21.3. показано, что система с автокаталитической стадией может быть неустойчивой в случае кинетической необратимости стадии 2.

Более сложные схемы с автокаталитическими стадиями анализируются в разделе 21.5.

Таким образом, для многих типичных реакционноспособных систем, которые функционируют вдали от равновесия, могут существовать функции Ляпунова — аналоги функционалов Релея — Онзагера, используемых в линейной неравновесной термодинамике. Физический смысл положительно определенных (знакопостоянных) функций Ляпунова, подобных функционалам (21.7), (21.10) и (21.13), нередко может быть интерпретирован как диссипация энергии в соответствующих электротехнических эквивалентах рассматриваемой реакционной системы. Стационарные состояния реакционноспособных систем, для которых можно найти функцию Ляпунова, являются с необходимостью устойчивыми аналогично стационарным состояниям динамических систем, функционирующих в области «линейной неравновесной термодинамики». При этом существенно, что в случаях существования обсуждаемых функций Ляпунова справедливость вывода об устойчивости распространяется и на состояния, находящиеся сколь угодно далеко от термодинамического равновесия. Заметим, что отсутствие функции Ляпунова не является условием, достаточным для заключения о том, что стационарное состояние системы с необходимостью неустойчиво (см. пример 21.5.1 в разделе 21.5.1).

Из приведенных выше рассуждений следует, что **необходимыми** условиями для отсутствия устойчивости стационарного состояния химически реакционноспособной системы являются:

1) наличие как минимум одной элементарной химической реакции, которая осуществляется вдали от термодинамического равновесия (т. е. кинетически необратимой стадии);

2) наличие как минимум одной стадии с нелинейными по интермедиям превращениями.

## **21.5. УСТОЙЧИВОСТЬ НЕЛИНЕЙНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ТЕРМОДИНАМИКА. МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ, ТОЧКИ БИФУРКАЦИИ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР**

В соответствии с теоремой Пригожина, вблизи термодинамического равновесия, т. е. в области линейной термодинамики, стационарное состояние любой динамической системы всегда является устойчивым и характеризуется особой точкой, для которой эволюция системы при ее незначительном отклонении из этой точки обязательно приведет систему снова в эту же точку. Справедливость этого вывода может нарушаться при удалении состояния системы от равновесия.

Тем не менее, как отмечено в разделе 21.4, в реакционной химической системе с линейными (или сводимым к линейным) по интермедиям превращениям в случае распределения этих интермедиа-тов по взаимно независимым реакционным группам всегда существует единственное и устойчивое стационарное состояние даже вдали этого состояния от

равновесия. Это состояние соответствует минимуму функции Ляпунова  $\Phi$ , описываемой выражением типа (21.7) или (21.10). Если условие независимости реакционных групп не выполняется, то реализуется «необходимое условие» возникновения неустойчивости стационарного состояния: один и тот же интермедиат (концентрация которого не фиксирована внешними условиями) входит сразу в несколько реакционных групп, и таким образом выполняет в схеме брутто-реакции две или более различные функции. Для сложных кинетических схем с большим числом независимых интермедиатов анализ устойчивости термодинамическим методом может оказаться затруднительным. В такой ситуации устойчивость стационарного состояния, если таковое, конечно, возможно при заданных и постоянных внешних условиях, анализируют с помощью кинетического критерия устойчивости динамических систем. Этот критерий был предложен выдающимся российским математиком А. М. Ляпуновым и основан на анализе эволюции малых отклонений внутренних переменных от значений этих переменных в стационарном режиме.

Согласно А. М. Ляпунову, изменения в характере устойчивости нелинейных кинетических систем и в их термодинамических свойствах удобно анализировать путем рассмотрения соответствующих изменений как функций некоторых внешних «управляющих» параметров. В качестве такого «управляющего» параметра, имеющего общий характер, для химически активной системы нередко выбирают значение химического сродства брутто-процесса или связанные с этим сродством величины, которые характеризуют удаленность системы от положения равновесия.

В настоящий момент известно множество примеров химических процессов с нелинейными по интермедиатам схемами превращений, обладающих в изотермических условиях неустойчивостью стационарного состояния. Некоторые из таких процессов вдали от равновесия способны к образованию временных и пространственно-временных диссипативных структур как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Практически все известные системы такого рода являются каталитическими, причем неустойчивость стационарного состояния системы в целом связана с неустойчивостью стационарных концентраций каталитических интермедиатов.

#### *21.5.1. Нелинейные схемы превращений с одним интермедиатом*

Если внутренние превращения в динамической системе связаны с эволюцией единственного внутреннего параметра  $Y$  (например, концентрации единственного существующего интермедиата), стационарное состояние системы вдали от состояния равновесия может быть как устойчивым, так и неустойчивым. Однако периодические во времени процессы (осцилляции) в такой системе возникнуть не могут. Покажем это.

Рассмотрим систему, динамика параметра  $Y$  в которой описывается уравнением

$$\frac{dY}{dt} = Q(Y, \alpha),$$

где  $Q(Y, \alpha)$  — некоторая функция параметра  $Y$ , зависящая также от значения управляющего параметра  $\alpha$  или даже набора управляющих параметров.

Пусть эта система находилась в стационарном состоянии по обсуждаемому внутреннему параметру  $Y$  и этот параметр имел стационарное значение  $\bar{Y}$ , соответствующее условию

$$\frac{dY}{dt} = Q(\bar{Y}, \alpha) = 0.$$

Если произошла малая случайная флуктуация величины  $\bar{Y}$  на величину  $y$ , значение внутреннего параметра станет равным  $Y = \bar{Y} + y$ . При этом эволюция малой величины  $y$  во времени будет описываться некоторым кинетическим выражением

$$\frac{dy}{dt} = Q(\bar{Y} + y, \alpha).$$

В силу малости величины рассматриваемой флуктуации вблизи стационарного значения  $\bar{Y}$  данное выражение обычно можно привести к линейному дифференциальному уравнению относительно  $y$ :

$$\frac{dy}{dt} = Q(\bar{Y}, \alpha) + \left( \frac{\partial Q}{\partial Y} \right)_{Y=\bar{Y}, \alpha} \cdot y = q \cdot y. \quad (21.15)$$

Здесь  $q \equiv q(\bar{Y}, \alpha) = \left( \frac{\partial Q}{\partial Y} \right)_{Y=\bar{Y}, \alpha}$  — некоторый эффективный коэффициент,

не зависящий от времени, но зависящий от конкретного вида функции  $Q$  и значения  $\bar{Y}$  при заданном  $\alpha$ .

Решение уравнения (21.15) имеет вид

$$y = y_0 \exp(qt),$$

где  $y_0$  — начальное значение флуктуации. Очевидно при этом, что в случае  $q < 0$  при  $t \rightarrow \infty$  всегда  $y \rightarrow 0$ , т. е. флуктуация исчезает и система возвращается в исходное стационарное состояние. В случае  $q > 0$  при  $t \rightarrow \infty$  значение  $y$  всегда растет; это эквивалентно удалению системы от стационарного состояния и, очевидно, отражает неустойчивость состояния системы. Поскольку  $q$  является функцией значения управляющего параметра  $\alpha$ , в принципе изменение значения  $\alpha$  может привести к изменению знака  $q$ , то есть к изменению характера устойчивости.

Несложно показать, что для кинетических схем, линейных относительно единственного интермедиата, условие  $q < 0$  выполняется всегда. В силу обязательной устойчивости стационарных состояний систем

вблизи состояния равновесия условие  $q < 0$  выполняется в этой ситуации и для систем, нелинейных относительно параметра  $Y$ .

Поэтому выполнение неравенства  $q > 0$ , то есть неустойчивость стационарного состояния, возможна только для систем, находящихся вдали от термодинамического равновесия и одновременно описываемых схемами, нелинейными относительно параметра  $Y$ . Существенно при этом, что просто нелинейности системы для выполнения неравенства  $q > 0$  оказывается недостаточно. Отметим также, что осциллирующих (периодических) во времени решений для переменной  $y$  уравнение (21.15) не допускает, то есть временные диссипативные структуры в обсуждаемых системах возникнуть не могут. Тем не менее, стационарные состояния систем с одним интермедиатом могут иметь существенные особенности, допуская не только их устойчивость или неустойчивость, но и, например, множественность.

Покажем это на примере анализа простых нелинейных кинетических схем в пространственно изотропных и изотермических системах. Для простоты анализа, как и ранее, будем считать, что компоненты системы являются термодинамически идеальными.

**Пример 21.5.1.** Система, нелинейная относительно интермедиатов, но имеющая одно стационарное состояние, устойчивое во всем диапазоне изменения внешних параметров.

Проанализируем устойчивость стационарного состояния брутто-реакции



осуществляющейся по простой схеме:



которая нелинейна относительно интермедиата  $Y$ , но не включает автокаталитических превращений. Здесь  $R$  и  $P$  — исходный реагент и конечный продукт, соответственно.

Для схемы (21.17) нельзя найти функцию Ляпунова в виде выражения (21.10). Тем не менее стационарное состояние этой схемы устойчиво.

Действительно, стационарное значение  $\tilde{Y} \equiv \bar{Y}$  находится из квадратичного по  $\tilde{Y}$  уравнения

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1 (\tilde{R} - \tilde{Y}) - 2\varepsilon_2 (\tilde{Y}^2 - \tilde{P}) = 0,$$

которое имеет два решения:

$$\bar{Y}_{1,2} = -\frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2 + \left(\tilde{P} + \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2} \tilde{R}\right)}.$$

Очевидно, что в силу обязательной неотрицательности значений  $\tilde{Y}$  физический смысл имеет только одно решение:

$$\bar{\tilde{Y}}_1 = -\frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2 + \left(\tilde{P} + \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2}\tilde{R}\right)}.$$

Проведем анализ устойчивости этого стационарного состояния кинетическим методом, рассматривая динамику эволюции малой флуктуации  $y$  относительно стационарного значения  $\tilde{Y}$ . При этом

$$\tilde{Y} \equiv \bar{\tilde{Y}} + y$$

и

$$[Y] = [\bar{Y}] + \lambda_Y \cdot y,$$

где  $[\bar{Y}]$  — стационарное значение концентрации интермедиата  $Y$ , а  $\lambda_Y = \exp(-\mu_Y^0/RT)$  — положительный коэффициент, не зависящий от  $y$ .

Тогда, сохраняя члены, линейно зависящие от малой величины  $y$ , получаем:

$$\frac{d[Y]}{dt} = \lambda_Y \frac{dy}{dt} = -\varepsilon_1(\tilde{R} - \bar{\tilde{Y}} - y) - 2\varepsilon_2\left[\left(\bar{\tilde{Y}} - y\right)^2 - \tilde{P}\right] \approx -(\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2\bar{\tilde{Y}})y.$$

Таким образом, эволюция  $y$  во времени передается экспоненциальной от времени функцией:

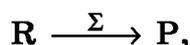
$$y = y_0 \cdot \exp\left\{-\left(\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2\bar{\tilde{Y}}\right) \cdot \frac{t}{\lambda_Y}\right\},$$

где  $y_0$  — начальная величина флуктуации  $y$ . Очевидно, что найденный показатель экспоненты всегда отрицателен, то есть значение  $y$  всегда экспоненциально убывает со временем. Следовательно, стационарное состояние  $\bar{\tilde{Y}}_1$  рассматриваемой нелинейной схемы всегда является устойчивым.

Очевидно, что для обсуждаемой схемы изменение управляющих параметров  $\tilde{R}$  и  $\tilde{P}$  в любых диапазонах значений не приводит к изменению характера устойчивости стационарного значения термодинамического напора (т. е. концентрации) интермедиата  $\tilde{Y}$ .

**Пример 21.5.2.** Простейшая система с двумя стационарными состояниями, бифуркацией и неустойчивостью одного из стационарных состояний.

Рассмотрим кинетически необратимый брутто-процесс



осуществляющийся по нелинейной схеме с автокаталитическим превращением единственного интермедиата-автокатализатора  $Y$ :



где R и P — исходный реагент и конечный продукт брутто-превращения, соответственно. Анализ этой схемы в разделе 21.4 показал отсутствие для нее знакопостоянной функции Ляпунова.

Введение кинетической необратимости во второй стадии ( $\tilde{P} = 0$ ) означает, что эта стадия, а следовательно и весь брутто-процесс в целом, *a priori* далеки от термодинамического равновесия. Таким образом, для рассматриваемого примера выполняются оба необходимых условия для возникновения неустойчивости стационарных состояний.

Покажем, что стационарное состояние этой системы может быть действительно неустойчивым.

Эволюция концентрации интермедиата Y во времени описывается выражением

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{\text{R}} \cdot \tilde{\text{Y}} - \tilde{\text{Y}}^2) - \varepsilon_2 \tilde{\text{Y}}.$$

Отсюда видно, что стационарному состоянию  $\frac{d[\text{Y}]}{dt} = 0$  отвечают две ветви решений:  $\tilde{\text{Y}}_1 = 0$  и  $\tilde{\text{Y}}_2 = \tilde{\text{R}} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ , причем управляющим параметром оказывается здесь значение внешнего параметра  $\tilde{\text{R}}$ .

Физический смысл имеют только неотрицательные решения, для которых выполняется  $\tilde{\text{Y}} \geq 0$ . Поэтому при  $\tilde{\text{R}} < \varepsilon_2 / \varepsilon_1$  существует только одно действительное решение  $\tilde{\text{Y}}_1 = 0$ . Однако при  $\tilde{\text{R}} > \varepsilon_2 / \varepsilon_1$  возможны два действительных решения:  $\tilde{\text{Y}}_1 = 0$  и  $\tilde{\text{Y}}_2 = \tilde{\text{R}} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} > 0$  (рис. 21.1). Таким образом, точку  $\tilde{\text{R}} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \equiv \tilde{\text{R}}_{\text{кр}}$  можно рассматривать как точку неко-

торого критического значения управляющего параметра  $\tilde{\text{R}}$ , в которой решение раздваивается. В рассматриваемом случае это значение  $\tilde{\text{R}}$ , эту точку называют **точкой бифуркации** (раздвоения) стационарных решений.

Покажем, что в условиях существования только одного решения (т. е. при  $\tilde{\text{R}} < \tilde{\text{R}}_{\text{кр}}$ ) это решение описывает устойчивое стационарное состояние, в то время как при наличии двух решений (т. е. при  $\tilde{\text{R}} > \tilde{\text{R}}_{\text{кр}}$ ) одно из найденных стационарных состояний является устойчивым, а второе — неустойчивым. Как и в предыдущем примере, это можно сделать, рассматривая, например, кинетический критерий устойчивости.

Для выявления устойчивости стационарного состояния кинетическим методом рассмотрим кинетику релаксации флуктуации  $y$  относительно стационарного значения  $\tilde{\text{Y}}_i$ :

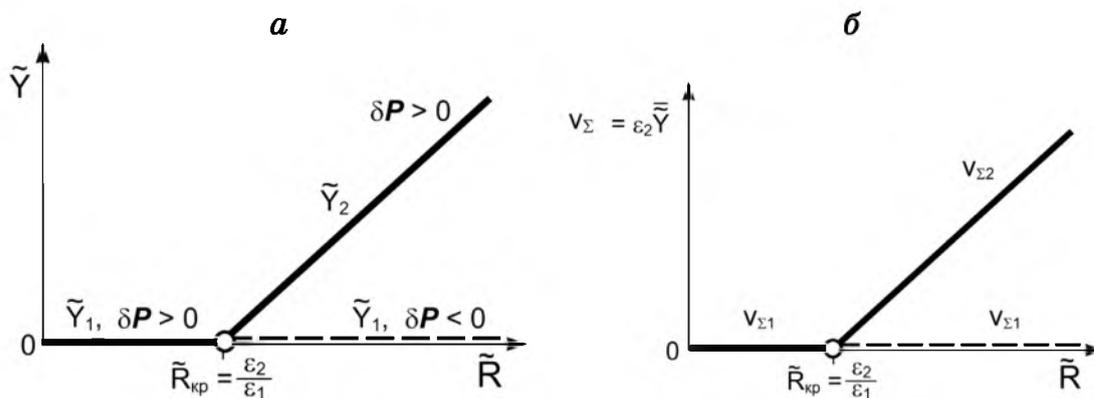


Рис. 21.1

Зависимость стационарного значения термодинамического напора интермедиата  $Y$  для стационарных состояний схемы (21.18) (а) и соответствующей скорости брутто-процесса (б) от управляющего параметра — термодинамического напора исходного реагента  $\tilde{R}$ . Точка  $\tilde{R}_{кр} = \epsilon_2/\epsilon_1$  — точка бифуркации стационарных состояний. Индексы 1 и 2 обозначают различные ветви стационарных состояний

$$\frac{d[Y]}{dt} = \lambda_Y \cdot \frac{dy}{dt} = \epsilon_1 (\tilde{R}y - 2\bar{Y}_i y) - \epsilon_2 y = \left\{ \epsilon_1 (\tilde{R} - 2\bar{Y}_i) - \epsilon_2 \right\} y,$$

где  $\lambda_Y = \exp(-\mu_Y^0/RT)$ .

Решением этого уравнения является экспонента от времени

$$y = y_0 \exp\left\{ \left[ \epsilon_1 (\tilde{R} - 2\bar{Y}_i) - \epsilon_2 \right] \frac{t}{\lambda_Y} \right\},$$

где  $y_0$  — начальное значение флуктуации.

Очевидно, что неустойчивость возникает при

$$\epsilon_1 (\tilde{R} - 2\bar{Y}_i) - \epsilon_2 > 0.$$

Таким образом, действительно, для  $\tilde{Y}_1 = 0$  это стационарное состояние является устойчивым только при  $\tilde{R} < \tilde{R}_{кр}$ , в то время как при  $\tilde{R} > \tilde{R}_{кр}$  устойчивым является стационарное состояние  $\tilde{Y}_2 = \tilde{R} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ .

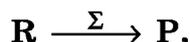
Можно показать, что этот результат полностью совпадает с результатом термодинамического рассмотрения устойчивости состояний  $\bar{Y}_1$  и  $\bar{Y}_2$ .

В рассмотренной схеме (21.18) была *a priori* предположена кинетическая необратимость последней стадии. Можно показать, что к множественности стационарных состояний в рассматриваемой схеме приводит именно это предположение.

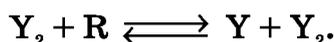
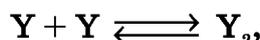
Приведенный выше пример демонстрирует возможность наличия у открытой системы с нелинейными по интермедиатам превращениям множественности стационарных состояний. При этом число возможных стационарных состояний может быть и большим, чем два.

**Пример 21.5.3.** Простейшая «триггерная» система с тремя стационарными состояниями.

Рассмотрим кинетически необратимый брутто-процесс



протекающий по автокаталитической схеме, в которой автокатализ обусловлен действием димера автокатализатора  $Y$ :



В случае установления быстрого динамического равновесия по образованию димера  $Y_2$  схема обсуждаемого процесса сводится к автокаталитической «схеме Шлёгеля»:



Кинетика изменения концентрации интермедиата  $Y$  для данной схемы превращений описывается уравнением

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{R} \cdot \tilde{Y}^2 - \tilde{Y}^3) - \varepsilon_2 \tilde{Y} \equiv (\varepsilon_1 \tilde{R} \cdot \tilde{Y} - \varepsilon_1 \tilde{Y}^2 - \varepsilon_2) \tilde{Y}. \quad (21.20)$$

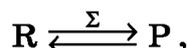
Очевидно, что данное уравнение имеет три стационарных решения:

$$\tilde{Y}_1 = 0,$$

$$\tilde{Y}_{2,3} = \frac{1}{2} \tilde{R} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \tilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}.$$

Физический смысл имеют только не имеющие мнимой части действительные решения с  $\tilde{Y} \geq 0$ . Это означает, что при  $\tilde{R} < \tilde{R}_{\text{кр}} \equiv 2\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$  у системы существует только одно стационарное состояние с  $\tilde{Y}_1 = 0$ . Однако при  $\tilde{R} > \tilde{R}_{\text{кр}} \equiv 2\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$  существуют сразу три действительных решения:

$$\tilde{Y}_1 = 0,$$



и поэтому рассматриваемая система обладает тремя стационарными состояниями (рис. 21.2). Как и в примере 21.5.2, точка  $\sum_{i=1}^m [K_i]$  здесь тоже является точкой разветвления, т. е. бифуркации стационарных состояний.

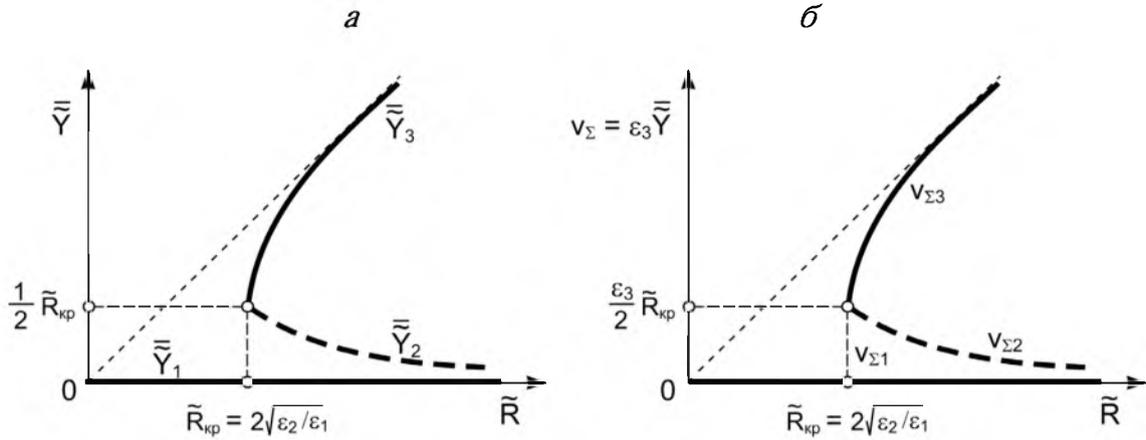


Рис. 21.2

Стационарные состояния для автокаталитической схемы Шлёгеля (21.19) (а) и определяемая этим состоянием «S-образная» зависимость скорости грунто-процесса (б). Пояснения см. в тексте

Проанализируем устойчивость этих стационарных состояний кинетическим методом, анализируя эволюцию малой флуктуации термодинамического напора  $\mu_{K_1}$  относительно стационарного решения  $\mu_{K_1}$ .

Пусть  $\tilde{Y} = \bar{Y}_i + y$ , где  $y$  — малая флуктуация. Сохраняя линейные члены по  $y$ , из (21.20) получаем кинетическое уравнение для эволюции флуктуации  $y$  во времени:

$$\begin{aligned} \lambda_Y \frac{dy}{dt} &= \varepsilon_1 (\tilde{R} \cdot \bar{Y}_i^2 + 2\tilde{R} \cdot \bar{Y}_i \cdot y - \bar{Y}_i^3 - 3\bar{Y}_i^2 \cdot y) - \varepsilon_2 (\bar{Y}_i + y) = \\ &= \left\{ \varepsilon_1 (2\tilde{R} \cdot \bar{Y}_i - 3\bar{Y}_i^2) - \varepsilon_2 \right\} y. \end{aligned}$$

Здесь  $\lambda_Y = \exp(-\mu_Y^0/RT)$ .

Для стационарного состояния  $\bar{Y}_1 = 0$  это уравнение превращается в:

$$\lambda_Y \frac{dy}{dt} = -\varepsilon_2 y.$$

Положительность параметра  $\varepsilon_2$  означает устойчивость стационарного состояния  $\bar{Y}_1$  при любых значениях  $\tilde{R}$ .

Для стационарных состояний  $\bar{Y}_{2,3} = \frac{1}{2} \tilde{R} \mp \sqrt{\frac{1}{4} \tilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$  кинетика изменения малой величины  $y$  подчиняется уравнению

$$\begin{aligned} \lambda_Y \frac{dy}{dt} &= \left\{ \varepsilon_1 \left[ 2\tilde{R} \cdot \left( \frac{1}{2} \tilde{R} \mp \sqrt{\frac{1}{4} \tilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) - 3 \left( \frac{1}{4} \tilde{R}^2 \mp \tilde{R}^2 \sqrt{\frac{1}{4} \tilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{4} \tilde{R}^2 \right] - \varepsilon_2 \right\} y \equiv \left\{ \left[ \mp \varepsilon_1 \tilde{R} \sqrt{\frac{1}{4} \tilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right] - 2\varepsilon_2 \right\} y \equiv \phi y. \end{aligned}$$

Очевидно, что для  $\bar{Y}_3$  при  $\tilde{R} > 2\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$  всегда выполняется неравенство  $\varphi < 0$ . Это означает устойчивость этого стационарного состояния. В то же время нетрудно проверить, что при  $\tilde{K}_o$  во всем диапазоне изменения  $\mu_K^o$  для  $\mu_{K_1}^o$  выполняется неравенство  $\varphi > 0$ , т. е. стационарное состояние  $\lambda_{K_1} \equiv \exp[(\mu_K^o - \mu_{K_1}^o)/RT]$  неустойчиво.

Таким образом, попав на ветвь стационарного решения  $\theta_K = \tilde{K}/\tilde{K}_o$ , система оказывается неустойчивой, и при небольшой флуктуации значения  $\theta_{K_1} = \lambda_{K_1} \tilde{K}_1/\tilde{K}_o$  переходит либо на ветвь

$$\frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} = \frac{[K_1]}{[K]} = \lambda_{K_1} \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} = \lambda_{K_1} \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \equiv \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \exp\left[(\mu_K^o - \mu_{K_1}^o)/RT\right],$$

либо на ветвь

$$\tilde{K} = \theta_K \cdot \tilde{K}_o = \frac{\tilde{K}_o}{1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K}} = \frac{\tilde{K}_o}{1 + \lambda_{K_1} \left( \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)}.$$

Такое поведение системы сходно с поведением электронного переключателя («триггера»), и поэтому его называют «триггерным». Управляющим параметром при этом, как и в примере 21.5.2, можно считать термодинамический напор исходного реагента R.

Заметим, что при

$$v_\Sigma = \varepsilon_\Sigma \frac{\tilde{K}_o}{1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K}} (\tilde{R} - \tilde{P}) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\tilde{K}_o}{1 + \lambda_{K_1} \left( \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)} (\tilde{R} - \tilde{P})$$

переход с ветви  $(\tilde{R} - \tilde{P})$  на

$$TOF = v_\Sigma/[K]_o = (v_\Sigma/\tilde{K}_o) \cdot \exp\left(\frac{\mu_K^o}{RT}\right) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{(\tilde{R} - \tilde{P}) \exp\left(\frac{\mu_K^o}{RT}\right)}{1 + \lambda_{K_1} \left( \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)}$$

в случае малых значений флуктуаций концентраций интермедиата невозможен. Для такого перехода необходимо, чтобы флуктуация оказалась достаточно большой и значение  $\frac{\tilde{K}_o}{\gamma_{K_o}} = \frac{\tilde{K}}{\gamma_K} + \frac{\lambda_{K_1} \tilde{K}_1}{\gamma_{K_1}}$  «перешагнуло» кривую  $\gamma_{K_o}$ .

Триггерные свойства являются характерными для целого ряда химических реакционноспособных систем с так называемыми «S-образными» кинетическими характеристиками.

**Пример 21.5.4.** Множественность устойчивых стационарных состояний при  $S$ -образных кинетических характеристиках брутто-системы

Аналогичным образом можно проанализировать свойства реакционноспособных систем с сложным характером брутто-превращений, стационарная скорость которых описывается  $S$ -образной зависимостью от некоторого управляющего параметра  $\alpha$ , например, сродства  $A_{r\Sigma}$  брутто-реакции (рис. 21.3). Как показано в примере 21.5.3, при некоторых значениях управляющего параметра такие системы могут обладать двумя устойчивыми стационарными состояниями и способны к скачкообразным переходам между этими состояниями. То есть такие системы также обладают триггерными свойствами.

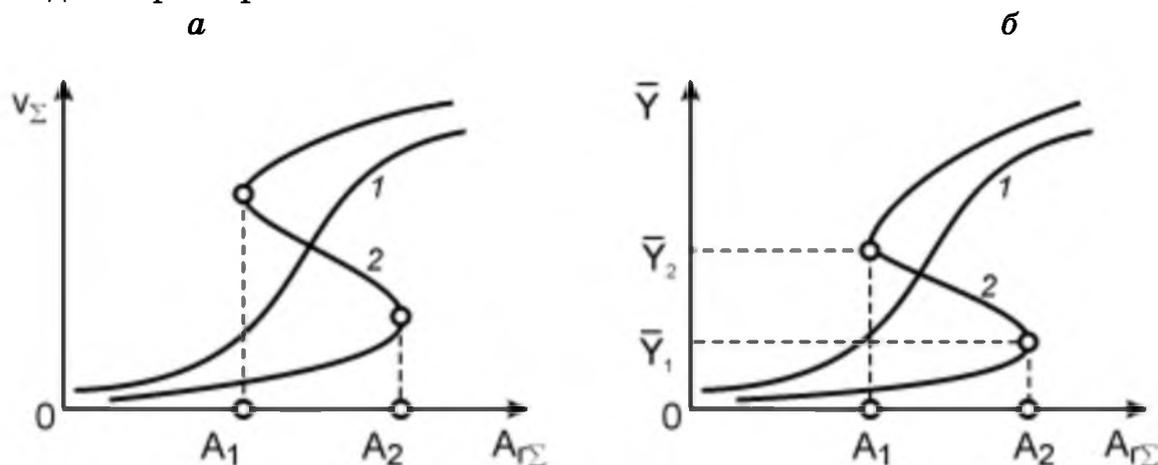


Рис. 21.3

Пример сложной брутто-системы с  $S$ -образными динамическими характеристиками, способной к триггерному переключению, в координатах:  $v_\Sigma \leftrightarrow A_{r\Sigma}$  (а) и  $\bar{Y}_{K_1} \leftrightarrow A_{r\Sigma}$  (б). Кривые 1 и 2 построены при пробегании параметром  $\theta_{K_1}$  всей области возможных значений и соответствуют разным значениям некоторого второго (в дополнение к  $A_{r\Sigma}$ ) управляющего параметра  $\beta$

Пусть процессы, происходящие в системе с  $S$ -образными динамическими характеристиками, связаны со значением только одной независимой внутренней переменной (одним интермедиатом)  $Y$ . При этом в качестве критерия устойчивости стационарного состояния (21.5) при малой флуктуации значения  $Y$  относительно стационарного значения  $\bar{Y}$  может выступать знак выражения

$$\begin{aligned} \delta P &= \delta v_\Sigma \cdot \delta A_{r\Sigma} = \left( \frac{\partial v_\Sigma}{\partial A_{r\Sigma}} \right)_{\bar{Y}} \cdot \delta A_{r\Sigma} \cdot \delta A_{r\Sigma} = \\ &= \left( \frac{\partial v_\Sigma}{\partial A_{r\Sigma}} \right)_{\bar{Y}} \cdot (\delta A_{r\Sigma})^2 = \left( \frac{\partial v_\Sigma}{\partial A_{r\Sigma}} \right)_{\bar{Y}} \cdot \left( \frac{\partial v_\Sigma}{\partial A_{r\Sigma}} \right)_{\bar{Y}}^2 \cdot (\delta Y)^2 \end{aligned} \quad (21.21)$$

Здесь  $v_\Sigma$  — скорость брутто-процесса,  $A_{r\Sigma}$  — его сродство. Параметры  $v_\Sigma$  и  $A_{r\Sigma}$  взаимосвязаны вследствие зависимости от одной общей переменной  $Y$ , например концентрации (термодинамического напора) интерме-

диата (см. разд. 20.3). Пусть скорости изменения параметра  $Y$  в системе соответствует некоторое дифференциальное уравнение общего вида

$$v_Y = dY/dt = v_Y(Y, A_{r\Sigma}, \beta), \quad (21.22)$$

где  $\beta$  — управляющий параметр, дополнительный к параметру  $A_{r\Sigma}$  и оказывающий влияние на форму зависимости « $v_Y \leftrightarrow A_{r\Sigma}$ ». Стационарные значения  $\theta_{K_1} \approx 1$  находят из уравнения

$$v_Y(\bar{Y}, A_{r\Sigma}, \beta) = 0.$$

Если при заданном значении управляющего параметра  $\beta$  стационарная скорость брутто-процесса во всей области изменения параметра  $\bar{Y}$  оказывается симбатной управляющему параметру  $A_{r\Sigma}$  (кривая 1 на рисунке 21.3а), то, как следует из (21.21), значение  $\delta P$  оказывается положительным. Это означает устойчивый характер рассматриваемого состояния для всех  $\bar{Y}$ .

При изменении параметра  $\beta$  на определенном отрезке значений  $\bar{Y}$  стационарное значение  $v_Y$  может перестать быть симбатным значению  $A_{r\Sigma}$  (часть кривой 2 между точками  $\bar{Y}_1$  и  $\bar{Y}_2$  или  $A_1$  и  $A_2$  на рис. 21.3, аналогичная ветви  $v_{\Sigma 2}$  на рис. 21.2 б). Если при этом в случае гладкой зависимости значения  $\bar{Y}$  от параметра  $A_{r\Sigma}$  точке  $A_1$  соответствует значение  $\bar{Y}_1$ , а точке  $A_2$  — значение  $\bar{Y}_2$ , то на интервале  $\bar{Y}$  от  $\bar{Y}_1$  до  $\bar{Y}_2$  стационарное состояние системы, соответствующее «антибатному» участку кривой 2, перестает быть устойчивым. В то же время при  $\bar{Y} < \bar{Y}_2$  для нижней части кривой 2 на рисунке 21.3 и  $\bar{Y} > \bar{Y}_1$  — для верхней стационарное состояние является устойчивым. Это означает, что при значениях сродства брутто-процесса  $A_2 < A_{r\Sigma} < A_1$  система обладает множественностью устойчивых стационарных состояний (в данном конкретном случае их два).

Для кривой 2 на рисунке 21.3 а в точках  $A_1$  и  $A_2$  при гладкой зависимости  $\bar{Y} = \bar{Y}(A_{r\Sigma}, \beta)$  значение производной  $\partial v_Y / \partial A_{r\Sigma}$  обращается в бесконечность.

С термодинамической точки зрения значение функционала диссипации энергии  $P$  (или положительно определенной функции Ляпунова  $\Phi$ ) в устойчивых стационарных состояниях имеет локальные минимумы. Тем не менее между локально устойчивыми стационарными состояниями возможны скачкообразные самопроизвольные переходы, реализующиеся в том случае, когда два состояния обладают одинаковыми «входными» параметрами, например одинаковым и задаваемым «извне» значением сродства  $A_{r\Sigma}$ , обеспечивающим протекание процесса. Можно считать поэтому, что такие переходы связаны с преодолением некоторого «потенциального» барьера (см. ниже).

Подводя итог данному разделу, можно сделать вывод о том, что особенностью динамических систем с одним интермедиатом при нелиней-

ном характере динамики превращений этого интермедиата вдали от термодинамического равновесия может быть множественность стационарных состояний с разным характером устойчивости этих состояний. Обычно такая особенность возникает в связи с наличием некоторой автокаталитической стадии или *S*-образного характера динамических характеристик брутто-системы.

**21.5.2. Нелинейные схемы превращений  
с несколькими интермедиатами.  
Устойчивость кинетических схем по Ляпунову**

Рассмотрим алгоритм анализа динамических систем на предмет устойчивости их стационарных состояний в общем случае, когда эволюция системы является функцией более чем одной внутренней переменной. Пусть система включает две «внутренние» переменные  $Y$  и  $Z$ , динамика которых описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} dY/dt &= P(Y, Z, \alpha), \\ dZ/dt &= Q(Y, Z, \alpha). \end{aligned} \quad (21.23)$$

Здесь  $P$  и  $Q$  — некоторые функции, а  $\alpha$  — некоторый **внешний «управляющий» параметр** (например, сродство брутто-процесса, температура, общее давление и т. п.), характеризующий удаленность точки  $(Y, Z)$  от положения равновесия.

Пусть исходно система находится в стационарном состоянии  $(\bar{Y}, \bar{Z})$ , для которого выполняются равенства  $P(\bar{Y}, \bar{Z}, \alpha) = 0$  и  $Q(\bar{Y}, \bar{Z}, \alpha) = 0$ .

Эволюцию рассматриваемой системы («фазовые траектории») вблизи стационарного состояния  $(\bar{Y}, \bar{Z})$  при выводе системы из этого состояния можно найти, полагая  $Y = \bar{Y} + y$  и  $Z = \bar{Z} + z$  и линеаризуя систему уравнений (21.23) по малым параметрам  $y$  и  $z$ . Такая линеаризация позволяет получить систему **характеристических уравнений**

$$\begin{aligned} dy/dt &= a \cdot y + b \cdot z, \\ dz/dt &= c \cdot y + d \cdot z, \end{aligned} \quad (21.24)$$

где

$$a = \left( \frac{\partial P}{\partial Y} \right)_{\bar{Y}, \bar{Z}}, \quad b = \left( \frac{\partial P}{\partial Z} \right)_{\bar{Y}, \bar{Z}}, \quad c = \left( \frac{\partial Q}{\partial Y} \right)_{\bar{Y}, \bar{Z}}, \quad d = \left( \frac{\partial Q}{\partial Z} \right)_{\bar{Y}, \bar{Z}}.$$

Управляющий параметр  $\alpha$  может влиять на значение параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ , меняя, например, их соотношение.

Общее решение системы уравнений (21.24) можно записать в виде:

$$\begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} e^{\lambda_1 t} + \begin{pmatrix} y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} e^{\lambda_2 t}. \quad (21.25)$$

Здесь  $(y_i, z_i)$  — зависящие от начальных условий собственные векторы для данной системы уравнений, а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  являются характеристическими числами «векового» уравнения, задаваемого определителем:

$$\begin{vmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая определитель, находим

$$\lambda^2 - (a + d)\lambda + ad - bc = 0$$

или

$$\lambda^2 + \gamma\lambda + \Delta = 0,$$

$$\text{где } \gamma \equiv -(a + d), \Delta \equiv ad - bc.$$

Приведенное квадратичное уравнение имеет два корня:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4\Delta} \right]. \quad (21.26)$$

Характер устойчивости решения зависит от величины характеристических чисел и отражается диаграммой, представленной на рисунке 21.4 в координатах  $\gamma, \Delta$ . На диаграмме помечены пять областей, I–V, которые характеризуются разными типами устойчивости решения.

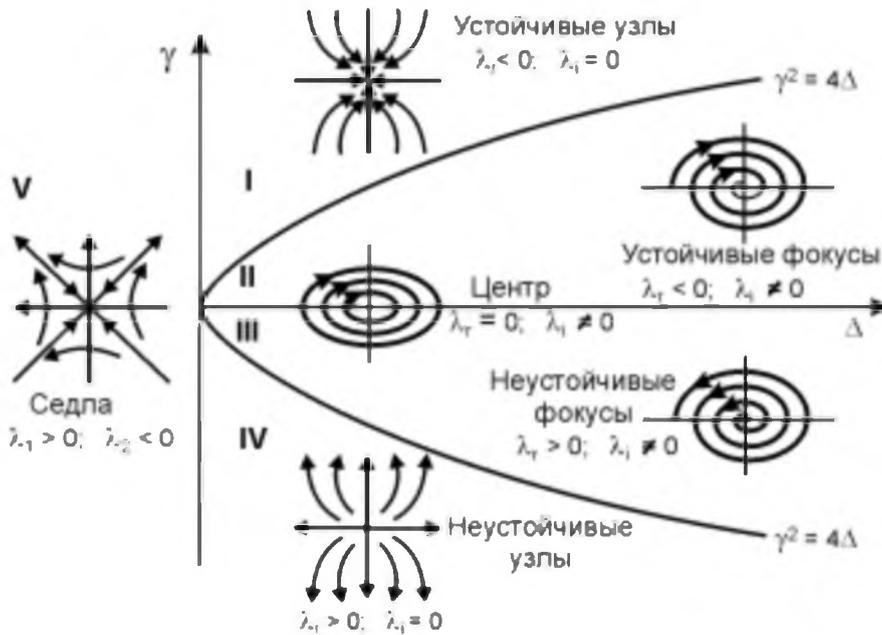


Рис. 21.4

Диаграмма типов устойчивости особых точек системы линейных дифференциальных уравнений (21.24) (по А. М. Ляпунову). Стрелки показывают направление эволюции значений  $y$  и  $z$ . Остальные пояснения даны в тексте

Устойчивые решения характеризуются релаксацией значений  $y$  и  $z$  до нулевого значения с течением времени и возвращением, таким образом, состояния системы в исходную стационарную точку.

Пусть  $\lambda_r$  — действительная, а  $\lambda_i$  — мнимая части характеристического числа  $\lambda$ . Устойчивые точки характеризуются отрицательной действительной частью чисел  $\lambda$  ( $\lambda_r < 0$ ) и располагаются в областях  $I$  и  $II$  ( $\gamma > 0$ ,  $\Delta > 0$ ), которые разделены параболой  $\gamma^2/4 = \Delta$ . Для точек в области  $I$ , кроме того,  $\gamma^2 - 4\Delta > 0$  и, следовательно,  $\lambda_i = 0$ . Поэтому при небольшом начальном отклонении от исходной точки система неизбежно вернется (проэволюционирует) в эту же точку по кривым, схематически помеченным на рисунке 21.4. По определению, предложенному А. М. Ляпуновым, область  $I$  соответствует устойчивым узлам.

В области  $II$   $\gamma^2/4 < \Delta$ , и поэтому  $\lambda_r < 0$ , но  $\lambda_i \neq 0$ . Эта область соответствует устойчивым фокусам, в которых эволюция системы в исходную точку описывается спиральной кривой.

Неустойчивые фокусы и узлы расположены соответственно в областях  $III$  и  $IV$  ( $\lambda_r > 0$ ) и также разделены кривой  $\gamma^2/4 = \Delta$ . На оси  $\gamma = 0$  расположены точки типа центр, для которых  $\lambda_r = 0$ ,  $\lambda_i \neq 0$ , то есть  $\lambda_{1,2} = \pm i\lambda$ , где  $\lambda$  — действительная величины.

Область  $V$  соответствует особым неустойчивым точкам типа седло. Здесь  $\lambda_i = 0$ , а  $\lambda_r$  имеют разные знаки ( $\lambda_1 > 0$ ,  $\lambda_2 < 0$ ).

Положение точки устойчивого термодинамического равновесия системы всегда находится в области  $I$ . Изменение управляющего параметра  $\alpha$  может привести к изменению величины коэффициентов характеристического уравнения (21.24), описывающего поведение системы после ее вывода из равновесия, и, следовательно, к изменению значений  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (см. рис. 21.4). Такое изменение может привести не только к изменению координат особой точки «устойчивый узел», но и к изменению самого типа устойчивости стационарного состояния, если при этом система покинет область  $I$  устойчивых узлов.

Отметим, что, как следует из приведенного выше анализа, в качестве необходимого (но далеко не достаточного) условия для возникновения осцилляций в эволюции концентрации интермедиатов (т. е. наличия мнимой части в показателе экспоненты) кроме условий, необходимых для возникновения неустойчивости стационарного состояния, необходимо также наличие не менее чем двух интермедиатов.

Сходный анализ можно провести и для динамических систем с более чем двумя независимыми внутренними переменными. При этом можно использовать аналогичную классификацию устойчивости точек фазовой диаграммы, исходя из значения характеристических решений соответствующего «векового уравнения». Положения устойчивых и «притягивающих» к себе состояний динамической системы нередко принято называть «аттракторами». В курсах математики аттрактором называют компактное подмножество фазового пространства динамической системы, к которому стремятся все траектории эволюции рассматриваемой системы, исходящие из некоторой окрестности этого подмножества. Аттрактором может являться как притягивающая неподвижная точка, так и периодическая траектория или некоторая ограниченная область с не-

устойчивыми траекториями внутри (как у так называемого «странного аттрактора»).

Переходы между областями  $I$ – $V$  устойчивости особых точек можно соотнести с изменением значения управляющего параметра  $\alpha$ . На типичной диаграмме рисунка 21.5а по оси ординат отложены значения координат стационарной точки  $\bar{Y}$ , а по оси абсцисс — значения управляющего параметра  $\alpha$ , отражающего степень удаленности системы от исходного равновесия.

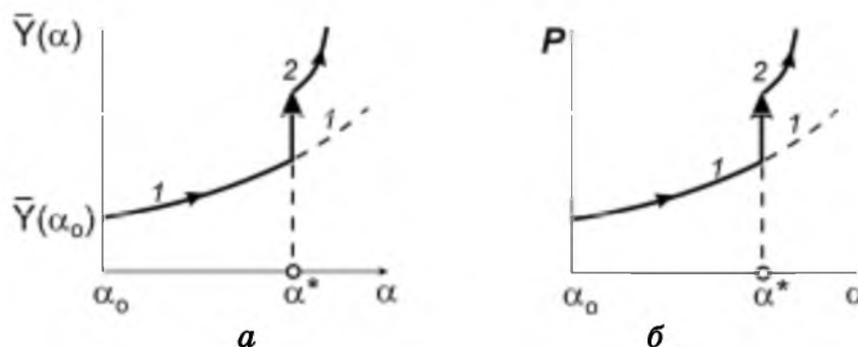


Рис. 21.5

Типичная диаграмма зависимости стационарного значения некоторого внутреннего параметра  $\bar{Y}$  (например, концентрации или термодинамического напора интермедиата) (а) и соответствующего изменения скорости диссипации энергии  $P$  (б) от управляющего параметра  $\alpha$  при отклонении от точки  $\bar{Y}(\alpha_0)$  исходного устойчивого стационарного состояния и переходе через точки бифуркации  $\alpha^*$ :

1 — «термодинамическая» ветвь, 2 — «нетермодинамическая» ветвь.

Пусть увеличение  $\alpha$  соответствует удалению от равновесия. Допустим, что исходное значение  $\alpha = \alpha_0$  соответствует стационарной точке «устойчивый узел» системы (21.23) (область  $I$  на рисунке 21.4). При увеличении  $\alpha$  мы проходим по некоторой ветви стационарных состояний  $\bar{Y} = \bar{Y}(\alpha)$ .

Эта ветвь состояний устойчива, т. е. она будет включать устойчивые стационарные точки до тех пор (участок 1 кривой), пока  $\alpha$  не достигнет критического бифуркационного значения  $\alpha^*$ . При значении  $\alpha = \alpha^*$  система теряет устойчивость (например, за счет того, что обсуждаемый в разделе 21.4 функционал Ляпунова перестает быть положительно определенным). На рисунке 21.4 при непрерывном изменении характеристических параметров это означает переход системы из области устойчивых узлов  $I$  в одну из областей ( $II$  или  $V$ ) с иным характером устойчивости. При дальнейшем увеличении  $\alpha$  движение пойдет вдоль «нетермодинамической» ветви (участок 2 кривой  $\bar{Y}(\alpha)$ ), где также возможны переходы между областями неустойчивости. Критический момент в изменении свойства системы достигается при бифуркационном значении  $\alpha = \alpha^*$ , когда система теряет устойчивость. Существенно, что скорость диссипации энергии  $P$  при переходе в новое устойчивое состояние

также скачкообразно изменяется (см. рис. 21.5б); обычно при переходе на нетермодинамическую ветвь значение  $P$  увеличивается.

Стационарные состояния, расположенные на участке  $I$  кривой рисунка 21.5, при малых отклонениях  $\alpha$  от  $\alpha_0$  устойчивы в силу теоремы о минимуме скорости производства энтропии в таких состояниях. При дальнейшем удалении от точки равновесия  $\alpha = \alpha_0$  мы можем выйти за пределы применимости линейной термодинамики, оставаясь тем не менее на «термодинамической» ветви, описываемой, например, «функционалом стационарного состояния» типа положительно определенной функции Ляпунова (см. разд. 21.4.1). При этом для термодинамического анализа устойчивости состояния необходимо использовать критерий устойчивости стационарных состояний (21.5) по положительному характеру избыточной диссипации энергии  $\delta P$  при возможной флуктуации внутренних параметров в системе. Согласно этому критерию, все состояния на термодинамическом участке  $I$  кривой  $\bar{Y}(\alpha)$  до точки бифуркации  $\alpha^*$  ( $\alpha_0 < \alpha < \alpha^*$ ) устойчивы:

$$\delta P > 0. \quad (21.26)$$

Потеря устойчивости и переход на так называемую «нетермодинамическую» (т. е. описываемую уже детерминистическими кинетическими или иными динамическими уравнениями) ветвь происходит при  $\alpha = \alpha^*$ , если, например, при  $\alpha > \alpha^*$  избыточная диссипация энергии для «термодинамической» ветви становится отрицательной:

$$\delta P < 0. \quad (21.27)$$

Точка бифуркации  $\alpha = \alpha^*$  соответствует термодинамическому порогу появления неустойчивостей. В этой точке величина избыточной диссипации энергии при флуктуациях внутренних параметров обращается в нуль:

$$\delta P = 0.$$

На «нетермодинамической» ветви в области неустойчивых стационарных состояний свойства системы зависят от конкретного вида дифференциальных уравнений, описывающих ее поведение при значениях параметров за точкой бифуркации. Например, система может вести себя как «химическая машина» с четко детерминированным начальными условиями поведением; однако это поведение может соответствовать и так называемому «хаосу», при котором малейшие флуктуации вызывают сильные и нерегулярные изменения состояния системы.

Причиной неустойчивости является развитие случайно появляющейся термодинамической флуктуации в связи с выполнением неравенства (21.27). Такая эволюция флуктуации может оказаться причиной распада системы (см., например, область  $V$  «неустойчивых седел» на рис. 21.4). Однако возможны случаи, когда развитие флуктуации приводит к появлению нового состояния системы, которое стабилизируется во времени и пространстве. Примером этого может служить образование «предельного (ограниченного) цикла» в области  $II$ , характеризующейся точками типа

«неустойчивый фокус». Замкнутость изолированной траектории системы в фазовом пространстве динамической системы, то есть ее «орбитальная» устойчивость, означает существование стабилизированного во времени определенного типа изменения термодинамических параметров (например концентрации реагентов), поддержание которого достигается за счет непрерывного обмена с окружающей средой энергией и веществом (см. схему Лотка — Вольтерра в примере 21.5.5 в данном разделе).

Существенно, что неустойчивость нелинейной динамической системы по отношению к начальным, иногда не вполне точно задаваемым, условиям и параметрам в ряде случаев может привести к такому ее поведению, которое внешне выглядит как случайное, несмотря на то, что оно определяется детерминистическими законами или уравнениями. При этом говорят, что в эволюции системы наступает **динамический или детерминированный хаос**. Если при этом фазовые траектории эволюции не выходят из ограниченной области фазового пространства, то с течением времени происходит полное перемешивание близких траекторий. В таком случае состояние системы приходится характеризовать не по точной координате нахождения системы в фазовом пространстве, а по вероятности ее нахождения в интересующей точке фазового пространства.

При изменении параметра  $\alpha$  для системы с двумя независимыми переменными, исходно находившейся в области  $I$  устойчивых узлов (см. рис. 21.4), возможны два типа переходов: (1) с полной потерей устойчивости при переходе в область седел  $V$ , когда на границе устойчивости один из действительных корней «векового уравнения» обращается в нуль; (2) с возникновением осциллирующих решений при переходе в область устойчивых фокусов  $II$ , где корни становятся комплексно сопряженными числами. Ясно, что переход из области  $I$  в область  $V$  с потерей общей устойчивости  $\lambda_2 < 0$ ,  $\lambda_1 > 0$  должен сопровождаться нарушением «термодинамической» устойчивости стационарных состояний. Поэтому он может произойти за точкой бифуркации  $\alpha = \alpha^*$  и сопряжен с переходом системы на «нетермодинамическую» ветвь. Наоборот, переход из области  $I$  в область  $II$  не приводит к потере устойчивости стационарных состояний, но сопряжен с нарушением условия монотонности (апериодичности) релаксационных процессов приближения системы к стационарному состоянию. Следовательно, при увеличении  $\alpha$  переходы с нарушением условия апериодичности могут происходить и при  $\alpha < \alpha^*$  до достижения точки бифуркации  $\alpha^*$ , т. е. совершаться на «термодинамической» ветви без нарушения критерия устойчивости (21.26). Пример соответствующей системы приведен в разделе 21.5.7. При дальнейшем увеличении  $\alpha$  возможны потеря устойчивости в точке  $\alpha^*$  и переход в область  $III$  неустойчивых фокусов.

Таким образом, изменение значения управляющего параметра  $\alpha$  может нарушать либо условие апериодичности в релаксационных процессах при сохранении общей устойчивости системы, либо, наоборот, усло-

вие устойчивости стационарного состояния за счет перехода на «нетермодинамическую» ветвь.

Существенно, что изменения свойств состояния системы при переходе через точку бифуркации происходят скачкообразно, и поэтому такие изменения называют иногда **кинетическими фазовыми переходами**.

В реальных системах, особенно гетерогенно-каталитических и биологических, реагенты часто распределяются в пространстве неоднородно. Поэтому при возникновении неустойчивости может происходить одно-временная диффузия веществ от одной точки к другой внутри системы, вследствие чего колебания концентраций реагентов в нелинейных реакциях будут определенным образом распределены в пространстве. В результате возникает новая «диссипативная» структура с пространственно неоднородным распределением концентраций различных химически реакционноспособных компонентов. Это является следствием взаимодействия процесса диффузии, стремящейся привести состав системы к однородности, и локальных процессов изменений концентраций в ходе кинетических нелинейных реакций. Возникновению такой диссипативной структуры также предшествует нарушение условий термодинамической устойчивости вдали от равновесия в точке бифуркации  $\alpha^*$  и переход в неустойчивое состояние на «нетермодинамическую» ветвь.

Очевидно, что система не сможет самопроизвольно выйти из «локально» устойчивого стационарного состояния до тех пор, пока на нее не будет оказано внешнее воздействие в виде концентрированного подвода к системе (или отвода от системы) некоторой мощности, превышающей некоторое значение  $D_a$  (рис. 21.6). Кроме того, чтобы тепловое движение вещества внутри системы не смогло привести к такому же следствию, необходимо выполнение условия  $D_a \gg RT\nu$ , где  $\nu$  — частота процесса, способного привести к выводу системы из устойчивого стационарного состояния.



Рис. 21.6

*Изменение значения функционала диссипации энергии  $P$  при переходе между локально устойчивыми стационарными состояниями I и II на кривой б (см. также рис. 21.5)*

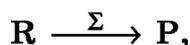
Одной из форм локально устойчивых стационарных состояний является **метастабильное состояние** — состояние неустойчивого физико-химического равновесия макроскопической системы, в котором система может находиться длительное время. Каждому из относительных мини-

мумов диссипативных функций  $P$ , а также, возможно,  $G$ ,  $A$  и др., соответствует состояние, устойчивое к малым внутренним и внешним воздействиям или флуктуациям. При небольшом отклонении системы от метастабильного состояния система возвращается в исходное состояние, однако по отношению к большим отклонениям от равновесия система ведет себя как неустойчивая и переходит в состояние с абсолютным или другим локальным минимумом соответствующей диссипативной функции.

**Пример 21.5.5.** Простейшая система с устойчивой осцилляцией — схема Лотка — Вольтерра.

Простейшим примером кинетической системы с устойчивой осцилляцией вокруг стационарного состояния, соответствующего точке «центр» по Ляпунову, является автокаталитическая схема Лотка\* — Вольтерра\*\* с двумя интермедиатами, впервые предложенная и проанализированная в 30-х годах прошлого столетия для описания динамики распространения эпидемий при инфекционных заболеваниях [2].

Действительно, рассмотрим устойчивость стационарного состояния для брутто-процесса



осуществляющегося по схеме с двумя интермедиатами  $Y$  и  $Z$  и двумя элементарными автокаталитическими реакциями:



В схеме (21.28) все стадии *a priori* считаются кинетически необратимыми, то есть протекающими вдали от термодинамического равновесия.

Данная схема носит название схемы Лотка — Вольтерра и может описывать, не только динамику эпидемий, но и, например, взаимозависимую эволюцию популяций травоядных животных («зайцев» — интермедиат  $Y$ ) и питающихся ими хищников («волков» — интермедиат  $Z$ ).

Кинетика изменения концентрации интермедиатов описывается для схемы (21.28) системой двух дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1 \tilde{R} \cdot \tilde{Y} - \varepsilon_2 \tilde{Y} \cdot \tilde{Z},$$

\* Альфред Джеймс Лотка (Alfred James Lotka) (1880–1949) — известный американский математик, физико-химик, статистик, демограф. Родился во Львове, поляк по происхождению. С 1924 года руководил математическими исследованиями в крупнейшей страховой компании Metropolitan Life Insurance. В 1925 году предложил математическую модель эволюции популяций.

\*\* Вито Вольтерра (Vito Volterra) (1860–1940) — известный итальянский математик и физик, с 1908 г. член-корреспондент Петербургской академии наук, а с 1926 — почетный член Академии наук СССР. В 1926 г. независимо от А. Лотка предложил модель эволюции сообщества морских организмов с учетом наличия хищников.

$$\frac{d[\mathbf{Z}]}{dt} = \varepsilon_2 \tilde{\mathbf{Y}} \cdot \tilde{\mathbf{Z}} - \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{Z}}.$$

Для этой системы существует единственное ненулевое стационарное решение:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{Y}} &= \varepsilon_3 / \varepsilon_2, \\ \bar{\mathbf{Z}} &= \varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}} / \varepsilon_2. \end{aligned} \quad (21.29)$$

Развитие малой флуктуации  $(y, z)$  вокруг найденной стационарной точки  $(\bar{\mathbf{Y}}, \bar{\mathbf{Z}})$  описывается системой линейных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \lambda_Y \frac{d}{dt} y &= (\varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}} - \varepsilon_2 \bar{\mathbf{Z}}) y - \varepsilon_2 \bar{\mathbf{Y}} \cdot z = -\varepsilon_3 z, \\ \lambda_Z \frac{d}{dt} z &= \varepsilon_2 \bar{\mathbf{Z}} \cdot e + (\varepsilon_2 \bar{\mathbf{Y}} - \varepsilon_3) z = \varepsilon_2 \bar{\mathbf{Z}} \cdot y = \varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}} \cdot y, \end{aligned} \quad (21.30)$$

где  $\lambda_Y = \exp(-\mu_Y^o/RT)$ ,  $\lambda_Z = \exp(-\mu_Z^o/RT)$ . Ниже для простоты будем полагать  $\lambda_Y = \lambda_Z = 1$ .

Выше было показано, что решение системы уравнений (21.30) можно представить в виде:

$$\begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} e^{\lambda_1 t} + \begin{pmatrix} y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} e^{\lambda_2 t},$$

где векторы  $(y_1, z_1)$  и  $(y_2, z_2)$  определяются начальными условиями, а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  являются корнями векового уравнения

$$\begin{vmatrix} 0 - \lambda & -\varepsilon_3 \\ \varepsilon_1 \tilde{\mathbf{R}} & 0 - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Из последнего уравнения находим:

$$\lambda_{1,2} = \pm i \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}}.$$

Это соответствует ситуации «центр» по Ляпунову (см. рис. 21.4) и предельному циклу, то есть решению, в котором концентрации интермедиатов  $\mathbf{Y}$  и  $\mathbf{Z}$  осциллируют вокруг стационарного состояния (21.38) с частотой  $\omega = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_3 \tilde{\mathbf{R}}}$ . При этом кинетика эволюции полного решения (предполагается, что значения величин  $y$  и  $z$  малы) описывается выражением:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Y}} \\ \tilde{\mathbf{Z}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{X}} \\ \bar{\mathbf{Z}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} y'_1 \\ z'_1 \end{pmatrix} \cos \omega t + \begin{pmatrix} y'_2 \\ z'_2 \end{pmatrix} \sin \omega t. \quad (21.31)$$

В качестве управляющего параметра для рассматриваемой системы можно использовать термодинамический напор (концентрацию) исходного субстрата  $\tilde{R}$ .

Эволюция термодинамических напоров (концентраций)  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$ , описываемая решением (21.31), соответствует синусоидальным осцилляциям с одной частотой, но смещенным по фазе  $\phi$ :

$$\tilde{Y} = \bar{Y} + y'' \cdot \sin(\omega t + \phi_Y),$$

$$\tilde{Z} = \bar{Z} + z'' \cdot \sin(\omega t + \phi_Z).$$

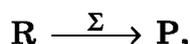
Здесь  $y''$  и  $z''$ , а также значения фаз  $\phi_Y$  и  $\phi_Z$  зависят от начальных значений рассматриваемой малой флуктуации (см. рис. 21.7).

Найденное незатухающее динамическое решение можно рассматривать как возникновение временной диссипативной системы, поддерживаемое постоянными внешними параметрами.

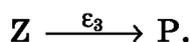
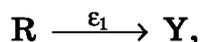
Заметим, что при этом значения  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$  все время остаются локализованными вокруг точки  $(\bar{Y}, \bar{Z})$ , то есть точка  $(\bar{Y}, \bar{Z})$  обладает свойством аттрактора, т. е. точки «притяжения» для периодических решений.

**Пример 21.5.6.** Простейшая система с затухающими во времени автоколебаниями — схема с автокаталитической реакцией и одним «буферным» интермедиатом.

Рассмотрим кинетически необратимую брутто-реакцию



протекающую по схеме, включающей «буферную» стадию образования интермедиата  $Y$  и последующую автокаталитическую стадию взаимодействия  $Y$  с интермедиатом-автокатализатором  $Z$ , *a priori* предположив кинетическую необратимость двух стадий:



Модель, очень близкая к данной простейшей кинетической схеме, была предложена А. Лотка еще в 1910 году [2] и впоследствии была модифицирована в рассмотренную выше схему Лотка — Вольтерра. При определенных соотношениях внешних параметров  $\tilde{R}$  и  $\varepsilon_i$  схема (21.32) способна описывать затухающие релаксационные автоколебания. Покажем это.

Найдем значения  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$  в стационарном по этим интермедиатам состоянии:

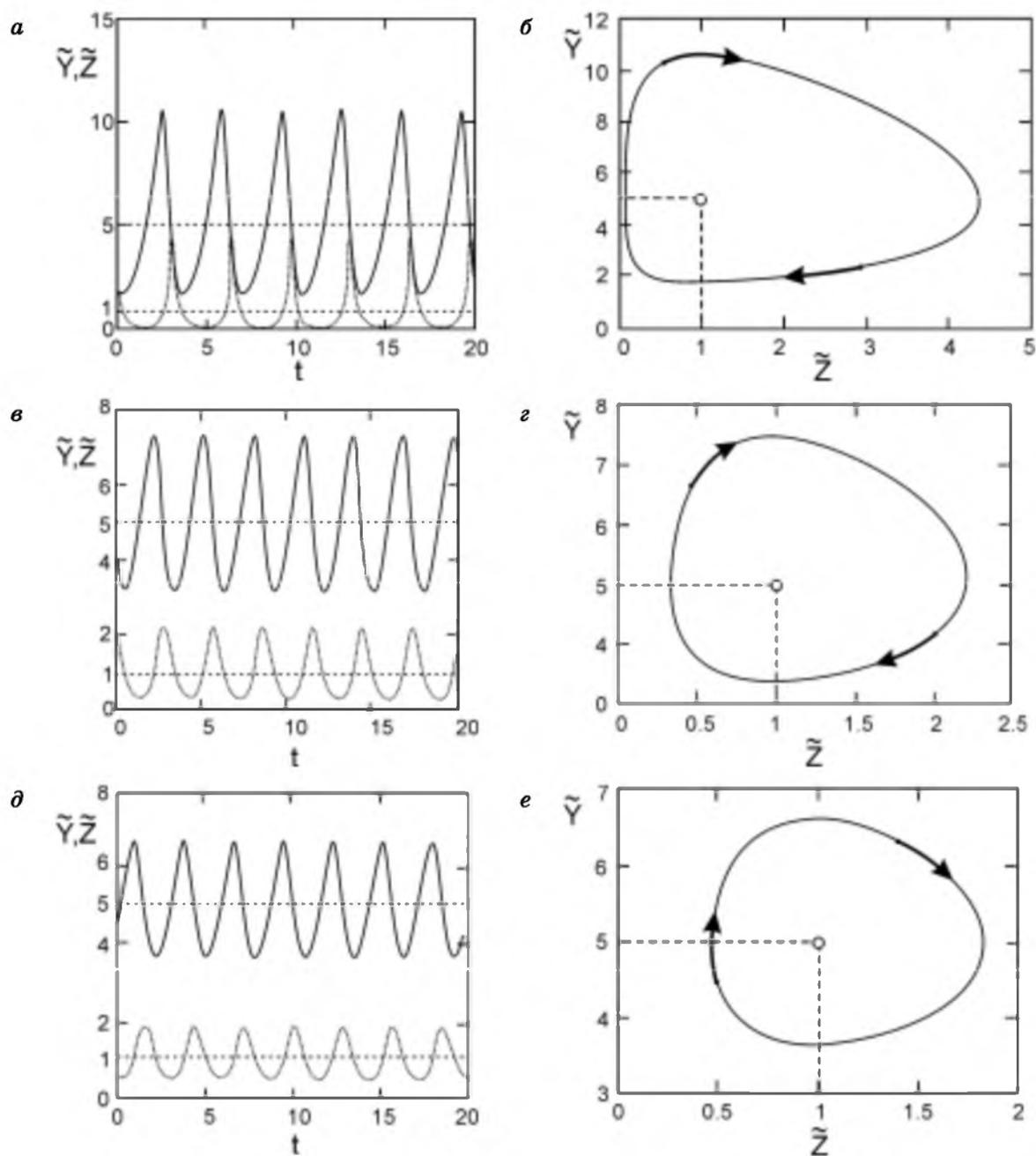


Рис. 21.7

Типичные кинетические кривые (а, б, в) и соответствующие фазовые траектории (г, д, е) эволюции термодинамических напоров интермедиатов  $\tilde{Y}$  (сплошная кривая) и  $\tilde{Z}$  (пунктирная кривая) в схеме Лотка — Вольтерра (21.28). Приведены расчеты для ситуаций с постоянными значениями  $\tilde{R} = 1$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$ ,  $\epsilon_3 = 5$ , но при разных начальных отклонениях системы от стационарного состояния. Начальные условия: диаграммы а и б —  $\tilde{Y}_0 = 2$ ,  $\tilde{Z}_0 = 2$ ; в и г —  $\tilde{Y}_0 = 4$ ,  $\tilde{Z}_0 = 2$ ; д и е —  $\tilde{Y}_0 = 4,5$ ,  $\tilde{Z}_0 = 0,5$ . Видно, что во всех случаях фазовые траектории представляют собой замкнутую кривую (периодические осцилляции) вокруг одного и того же аттрактора — точки стационарного состояния  $\bar{Y} = 5$ ,  $\bar{Z} = 1$ . При больших начальных отклонениях от стационара (кривые на рис. б и г) форма замкнутой кривой может существенно отличаться от правильной окружности

$$\frac{d[\bar{Y}]}{dt} = \varepsilon_1 \tilde{R} - \varepsilon_2 (\tilde{Y} \cdot \tilde{Z} - \tilde{Z}^2) = 0,$$

$$\frac{d[\bar{Z}]}{dt} = \varepsilon_2 (\tilde{Y} \cdot \tilde{Z} - \tilde{Z}^2) - \varepsilon_3 \tilde{Z} = 0.$$

Из второго уравнения следует, что интермедиат  $Z$  имеет два стационарных состояния:

$$\tilde{Z}_1 = 0$$

и

$$\tilde{Z}_2 = \tilde{Y} - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \quad (21.33)$$

(сравните с решениями в Примере 21.5.5).

Очевидно, что формальное стационарное значение  $\tilde{Z}_1 = 0$  не может описывать стационарное состояние системы по второй внутренней переменной  $\tilde{Y}$ . Поэтому найдем стационарное значение  $\tilde{Y}_2$  для ненулевого значения  $\tilde{Z}_2$ , подставив выражение (21.33) в уравнение для скорости изменения концентрации  $Y$ :

$$\varepsilon_1 E - \varepsilon_2 \left\{ \tilde{Y}_2 \cdot \left( \tilde{Y}_2 - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \right) - \left( \tilde{Y}_2 - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \right)^2 \right\} = 0.$$

Отсюда:

$$\tilde{Y}_2 = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}}{\varepsilon_3} + \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}.$$

Следовательно, ненулевое стационарное значение  $\tilde{Z}_2$  равно:

$$\tilde{Z}_2 = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}}{\varepsilon_3}.$$

Проанализируем устойчивость этого стационарного состояния  $(\tilde{Y}_2, \tilde{Z}_2)$ , рассмотрев эволюцию малых независимых флуктуаций  $y$  и  $z$  стационарных значений  $\tilde{Y}_2$  и  $\tilde{Z}_2$

$$\lambda_Y \frac{dy}{dt} = -\varepsilon_2 (y \cdot \tilde{Z}_2 + z \cdot \tilde{Y}_2 - 2z \cdot \tilde{Z}_2) = -\varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}}{\varepsilon_3} \cdot y - \varepsilon_2 \left( -\frac{\varepsilon_1 \tilde{R}}{\varepsilon_3} + \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \right) \cdot z$$

$$\lambda_Z \frac{dz}{dt} = \varepsilon_2 (y \cdot \tilde{Z}_2 + z \cdot \tilde{Y}_2 - 2z \cdot \tilde{Z}_2) - \varepsilon_3 z = \varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}}{\varepsilon_3} \cdot y + \varepsilon_2 \left( -\frac{\varepsilon_1 \tilde{R}}{\varepsilon_3} \right) \cdot z.$$

Здесь  $\lambda_Y = \exp(-\mu_Y^0/RT)$ ,  $\lambda_Z = \exp(-\mu_Z^0/RT)$ .

Полагая для простоты анализа  $\lambda_Y = \lambda_Z = 1$ , получим вековое уравнение для нахождения показателей зависящих от времени экспонент:

$$\begin{vmatrix} -\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R} - \lambda & \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R} - \varepsilon_3 \\ \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R} & -\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

или

$$\begin{vmatrix} -A - \lambda & A - \varepsilon_3 \\ A & -A - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

где  $A \equiv \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R}$  и  $\varepsilon_3$  — положительные величины.

Отсюда следует квадратичное уравнение:

$$\lambda^2 + 2A\lambda + \varepsilon_3 A = 0.$$

Решение последнего уравнения записывается в простом алгебраическом виде:

$$\lambda_{1,2} = -A \pm \sqrt{A(A - \varepsilon_3)}.$$

Очевидно, что при

$$A \equiv \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R} > \varepsilon_3$$

оба значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  являются действительными и отрицательными, то есть найденное ненулевое стационарное состояние  $(\tilde{Y}_2, \tilde{Z}_2)$  представляет устойчивый узел (см. рис. 21.5).

При  $A \equiv \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R} < \varepsilon_3$  значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  имеют отрицательную действительную часть и мнимую компоненту, что соответствует устойчивому фокусу, то есть затухающему во времени (релаксационному) осциллирующему решению. При изменении управляющего параметра  $\tilde{R}$  точка  $\tilde{R}_{кр} = \frac{\varepsilon_3^2}{\varepsilon_1\varepsilon_2}$  является точкой бифуркации для устойчивости стационарных состояний (см. рис. 21.8), а частота осцилляции  $\omega$  равна:

$$\omega = \sqrt{\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3^2}\tilde{R}\left(\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2\tilde{R}}{\varepsilon_3^2} - \varepsilon_3\right)} = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\tilde{R}\sqrt{1 - \frac{\varepsilon_3^2}{\varepsilon_1\varepsilon_2\tilde{R}}}.$$

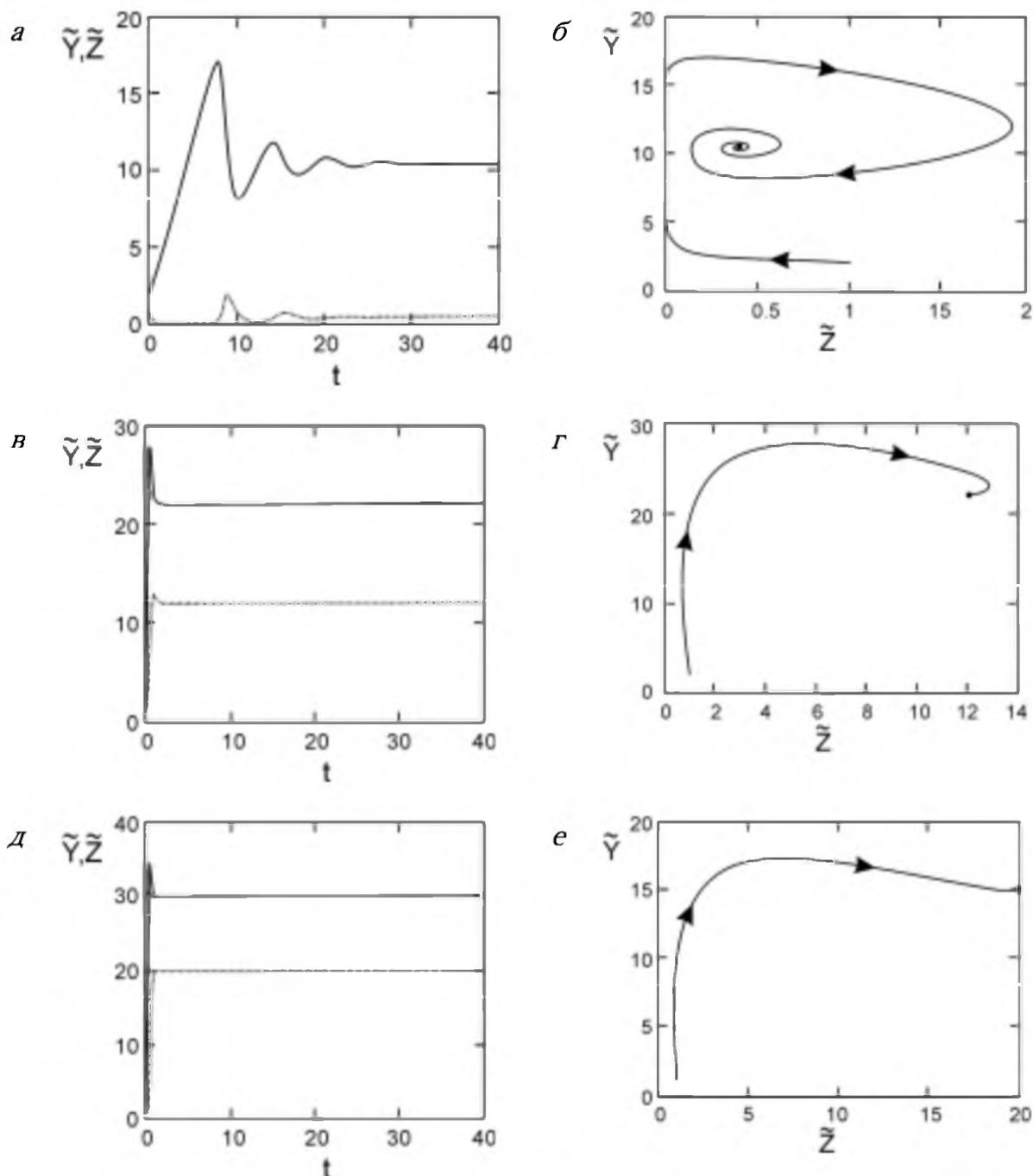


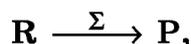
Рис. 21.8

Типичные кинетические кривые (а, в, д) и соответствующие фазовые траектории (б, г, е) эволюции термодинамических напоров интермедиатов  $\tilde{Y}$  (сплошная кривая) и  $\tilde{Z}$  (пунктирная кривая) в схеме (21.32) с затухающими осцилляциями. Приведены расчеты для ситуаций с постоянными значениями  $\epsilon_1 = 2$ ,  $\epsilon_2 = 0,5$ ,  $\epsilon_3 = 5$  и начальным условием  $\tilde{Y}_0 = 2$ ,  $\tilde{Z}_0 = 1$ , но разными значениями управляющего параметра  $\tilde{R}$ : для диаграмм а и б —  $\tilde{R} = 1$  (соответственно точка стационарного состояния  $\bar{\tilde{Y}} = 10,4$ ,  $\bar{\tilde{Z}} = 0,4$ ); в и г —  $\tilde{R} = 30$  (стационарное состояние  $\bar{\tilde{Y}} = 22$ ,  $\bar{\tilde{Z}} = 12$ ), д и е —  $\tilde{R} = 50$  (стационарное состояние  $\bar{\tilde{Y}} = 30$ ,  $\bar{\tilde{Z}} = 20$ ). Бифуркационное значение управляющего параметра  $\tilde{R}$  для всех параметров равно  $\tilde{R} = 25$

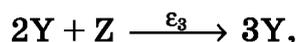
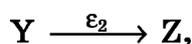
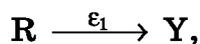
### Пример 21.5.7. Брюсселятор.

Важную роль в выяснении природы в изучении кооперативных эффектов в химических процессах и, в частности, осцилляций в рассматриваемой ниже (см. разд. 22.6) гомогенной каталитической реакции Белоусова — Жаботинского сыграл анализ схем превращений, получивших название «брюсселятор».\*

Наиболее простая версия брюсселятора соответствует кинетически необратимому брутто-процессу



осуществляемому по схеме:



Здесь, как и ранее, Y и Z — интермедиаты, а стадия 3 соответствует кинетически необратимой автокаталитической стадии, соответствующей модели Шлёгеля и обладающей триггерными свойствами (см. пример 21.5.3).

Анализировались и более сложные версии брюсселятора, включающие дополнительные «внешние» реагенты.

Кинетика изменения концентрации интермедиатов для схемы (21.34) описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d[Y]}{dt} &= \varepsilon_1 \tilde{R} - \varepsilon_2 \tilde{Y} + \varepsilon_3 \tilde{Y}^2 \cdot \tilde{Z} - \varepsilon_4 \tilde{Y}, \\ \frac{d[Z]}{dt} &= \varepsilon_2 \tilde{Y} - \varepsilon_3 \tilde{Y}^2 \cdot \tilde{Z}. \end{aligned} \quad (21.35)$$

Из второго уравнения в стационарных условиях по концентрации Z получаем:

$$\tilde{Y} \cdot \tilde{Z} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}.$$

Подставляя это выражение в предыдущее кинетическое уравнение, в стационарных по концентрации Y условиях получим:

$$\varepsilon_1 \tilde{R} - \left( \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} + \varepsilon_4 \right) \tilde{Y} = 0.$$

Следовательно, ненулевыми стационарными решениями для систем кинетических уравнений (21.35) являются

\* Аббревиатура от имени города Брюссель, где работал коллектив исследователей под руководством И. Пригожина, и слова «осциллятор».

$$\bar{Y} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_4} \bar{R}$$

и

$$\bar{Z} = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_4}{\varepsilon_1 \varepsilon_3 \bar{R}}.$$

Обозначим найденное значение  $\bar{Y} \equiv A$ . Тогда  $\bar{Z} = \varepsilon_2 / (\varepsilon_3 A)$ .

Проанализируем устойчивость найденного стационарного состояния, рассмотрев эволюцию малых флуктуаций переменных  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$  относительно их стационарного значения:

$$\tilde{Y} = \bar{Y} + y, \quad \tilde{Z} = \bar{Z} + z.$$

Сохраняя, как и ранее, первые порядки по величинам  $y$  и  $z$ , получаем систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \lambda_Y \frac{dy}{dt} &= -\varepsilon_2 y + \varepsilon_3 \left( 2\bar{Z} \cdot \bar{Y} y + \bar{Y}^2 \cdot z \right) - \varepsilon_4 y = \\ &= \varepsilon_2 y + \varepsilon_3 \left( 2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} \cdot y + A^2 z \right) - \varepsilon_4 y = (\varepsilon_2 - \varepsilon_4) y + \varepsilon_3 A^2 z \\ \lambda_Z \frac{dz}{dt} &= \varepsilon_2 y - \varepsilon_3 \left( 2\bar{Y} \cdot \bar{Z} \cdot y + \bar{Y}^2 z \right) = -\varepsilon_2 \cdot y - \varepsilon_3 \cdot A^2 \cdot z. \end{aligned}$$

Данной системе линейных дифференциальных уравнений соответствует вековое уравнение:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_2 - \varepsilon_4 - \lambda & \varepsilon_3 A^2 \\ -\varepsilon_2 & -\varepsilon_3 A^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

или, что то же,

$$\lambda^2 + (\varepsilon_4 + \varepsilon_3 A^2 - \varepsilon_2) \lambda + \varepsilon_3 \varepsilon_4 A^2 = 0.$$

Корнями последнего квадратичного уравнения являются два решения:

$$\lambda_{1,2} = -\left( \frac{\varepsilon_4 + \varepsilon_3 A^2 - \varepsilon_2}{2} \right) \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_4 + \varepsilon_3 A^2 - \varepsilon_2)^2}{4} - \varepsilon_3 \varepsilon_4 A^2}. \quad (21.37)$$

Отсюда видно, что при  $\varepsilon_2 > \varepsilon_4 + \varepsilon_3 A^2$  действительная часть обеих корней положительна,  $\lambda_r \geq 0$ , что соответствует неустойчивости стационарного состояния.

При  $\varepsilon_2 = \varepsilon_4 + \varepsilon_3 A^2$  действительная часть корней равна 0, но под корнем квадратным в выражении (21.37) при этом остается отрицательная величина, что соответствует особой точке типа «центр» с регулярной осцилляцией флуктуации вокруг стационарной точки.

При  $\varepsilon_2 < \varepsilon_4 + \varepsilon_3 A^2$  действительная часть обеих корней отрицательна,  $\lambda_r < 0$ , что соответствует устойчивости стационарного состояния.

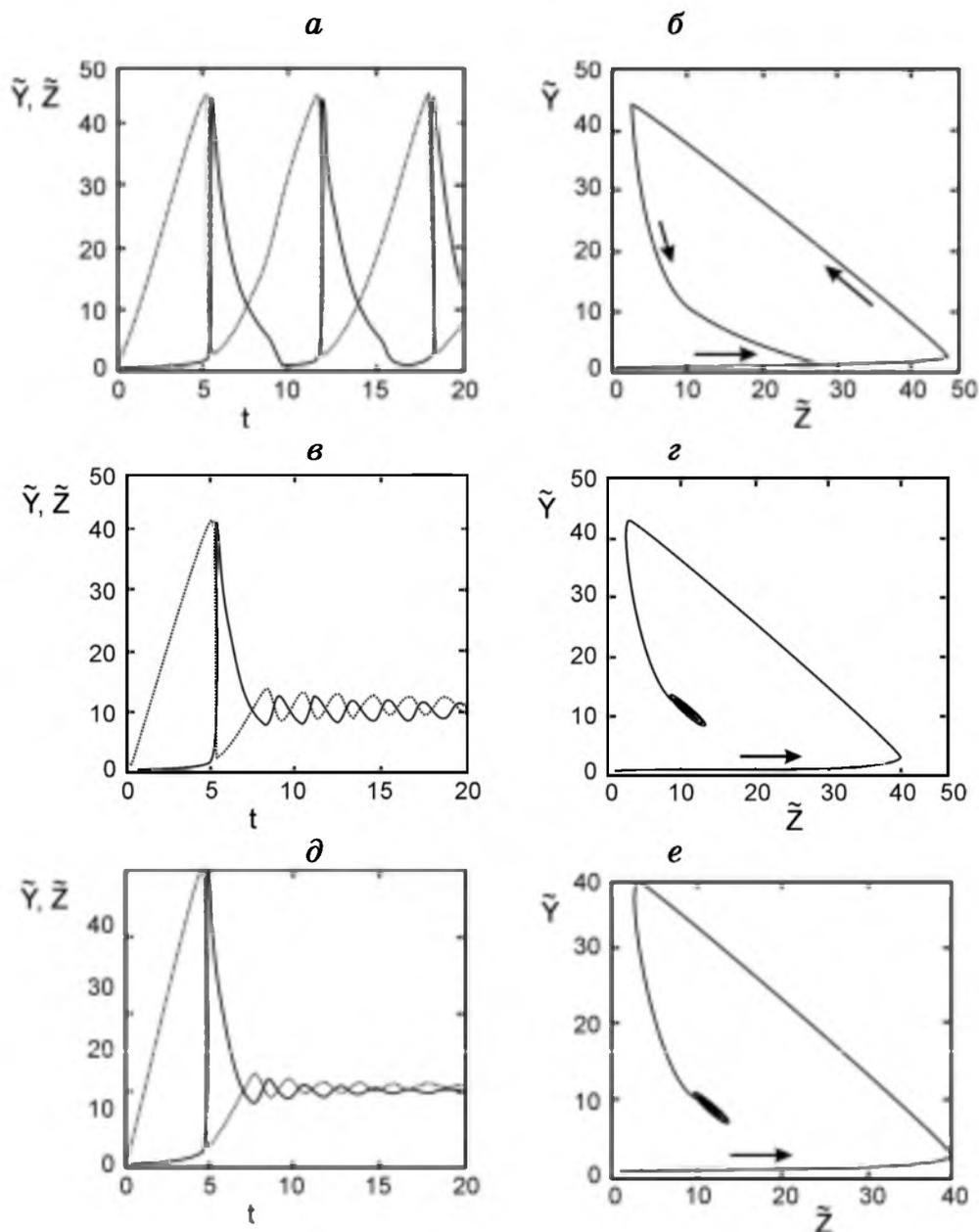


Рис. 21.9

Типичные кинетические кривые (а, в, д) и соответствующие им фазовые траектории (б, г, е) эволюции параметров  $\tilde{Y}$  (сплошные кривые) и  $\tilde{Z}$  (пунктирные кривые) в бруселяторе. Параметры, использованные для расчетов, приведены в тексте

На рисунке 21.9 изображен характерный пример расчета динамической эволюции внутренних параметров  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$  в обсуждаемой системе в упрощенном, как и ранее, предположении  $\lambda_y = \lambda_z = 1$ .

В представленном конкретном варианте расчета были использованы следующие значения параметров:  $\tilde{R} = 1$ ,  $\varepsilon_1 = 10$ ,  $\varepsilon_3 = 0,1$ ,  $\varepsilon_4 = 1$ . В такой ситуации «критическое» значение параметра  $\varepsilon_2$ , соответствующее стационарному состоянию системы с особой точкой типа «центр», равно

$\varepsilon_2 = 11$ . Эволюция значения параметров  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$  и соответствующая фазовая траектория для такой ситуации (с начальными значениями  $\tilde{Y} = \tilde{Z} = 0$ ) приведены на диаграммах *в* и *г*. Видно, что, как и следовало ожидать, система выходит на достаточно простое по форме осциллирующее во времени решение с аттрактором — расчетным стационарным состоянием  $\tilde{Y} = 10, \tilde{Z} = 11$ .

Диаграммы *а* и *б* рассчитаны для этих же начальных значений  $\tilde{Y}$  и  $\tilde{Z}$ , но  $\varepsilon_2 = 11, 4$ , что соответствует неустойчивому стационарному состоянию. Решение здесь также осциллирующее, но имеет чрезвычайно сложную форму, даже близко не напоминающую синусоиду. Однако и здесь динамическое решение оказывается локализовано вокруг аттрактора  $\bar{Y} = 10, \bar{Z} = 11, 4$ .

Диаграммы *д* и *е* также рассчитаны при тех же значениях входящих параметров, за исключением того, что использовано  $\varepsilon_2 = 10, 6$ , соответствующее устойчивому стационарному состоянию. Действительно, расчет показывает наличие затухающих во времени колебаний, соответствующих особой точке типа «устойчивый фокус», и эволюцию системы к устойчивому стационарному решению  $\bar{Y} = 10, \bar{Z} = 10, 6$ .

## 21.6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

Типичными высокоорганизованными диссипативными структурами являются живые организмы, которые существуют только вдали от равновесия и в условиях больших потоков вещества (пищи) и/или энергии (для фотосинтезирующих бактерий и растений — света). Однако существуют и более простые абиогенные диссипативные структуры. Для химически реакционноспособных систем такие структуры наиболее часто наблюдают в системах с каталитическими превращениями, как гомогенными, так и гетерогенными. Эти системы рассмотрены в главе 22. Здесь же мы ограничимся описанием некоторых типичных диссипативных структур, возникающих без участия химических превращений.

### 21.6.1. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара

Простейшие устойчивые пространственные диссипативные структуры были описаны французским исследователем Бенаром\* в 1900 г. [3]. Эти структуры хорошо известны любому наблюдательному человеку, занимавшемуся приготовлением пищи на сковороде. Если не очень тол-

\* *Генри Бенар (Henri Bénard) (1874–1939)* — французский исследователь, впервые описавший в 1900 году в своей кандидатской диссертации образование в вязкой жидкости упорядоченных структур, позже названных его именем.

стый горизонтальный слой вязкой жидкости подогреть снизу, то между нижней и верхней поверхностями возникает разность температур  $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$  (рис. 21.10а). При значении  $\Delta T$  меньше некоторой критической величины  $\Delta T_{кр}$  подводимая снизу теплота распространяется вверх путем теплопроводности, и жидкость остается неподвижной. Однако при разности температур выше критической  $\Delta T > \Delta T_{кр}$  начинается спонтанная конвекция жидкости: холодная жидкость опускается вниз, а нагретая поднимается вверх разными макроскопическими потоками. Пространственное распределение этих двух противоположно направленных потоков жидкости оказывается самоорганизованным (см. рис. 21.10а), в результате чего возникает система правильных шестиугольных ячеек (рис. 21.10б, в). В центре ячейки находится восходящий поток жидкости, а по периферии ячеек жидкость опускается.

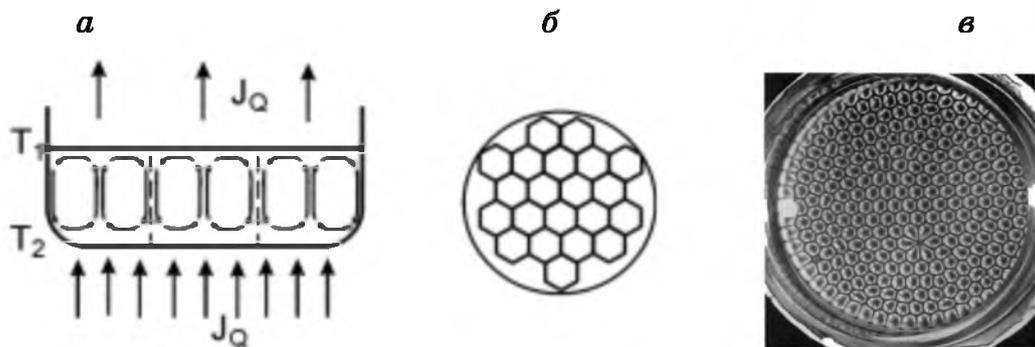


Рис. 21.10

«Ячейки Бенара» в плоском сосуде с вязкой жидкостью:

а — схема возникновения ячеек за счет самоорганизации конвекции подогреваемой жидкости; б — вид на эти ячейки сверху. Конвективный поток жидкости в вертикальном направлении снизу вверх сосредоточен в центре шестиугольников, наблюдаемых сверху; в — фотография системы с реальными ячейками Бенара, взятая из Интернета

Качественная зависимость величины полного потока теплоты  $J_q$  от нижней поверхности к верхней от разности температур  $\Delta T$  изображена на рисунке 21.11. При  $\Delta T > \Delta T_{кр}$  состояние неподвижной теплопроводящей жидкости становится неустойчивым (пунктирная линия на рисунке 21.11); вместо него устойчивым становится новый режим в виде конвекционных ячеек Бенара. Обусловлено это тем, что при большой разности температур покоящаяся жидкость уже не обеспечивает перенос возросшего количества теплоты, и поэтому вынужденно устанавливается новый конвекционный режим, обеспечивающий перенос теплоты в необходимом количестве за счет упорядоченного движения больших количеств жидкости.

Очевидно, что перенос теплоты является здесь сопрягающим процессом по отношению к установлению сопряженного конвективного процесса. При этом роль управляющего параметра  $\alpha$  выполняет разность тем-

ператур  $\Delta T$ ; точка  $\Delta T_{кр}$  соответствует точке бифуркации возможных стационарных состояний системы.

При переходе от докритического режима к надкритическому спонтанно меняется симметрия системы, что аналогично термодинамическим фазовым переходам. Именно поэтому переходы с образованием пространственных диссипативных структур в неравновесных системах иногда называют динамическими фазовыми переходами.



Рис. 21.11

*Зависимость общего потока теплоты  $J_Q$ , передаваемого вертикально в системе, изображенной на рисунке 21.10, от разности температур  $\Delta T$  нижнего и верхнего слоев жидкости*

Диссипативные структуры возникают лишь в сильнонеравновесных системах, состояние которых описывается нелинейными уравнениями для макроскопических величин. Для описания возникновения ячеек Бенара в вязкой жидкости используют нелинейные дифференциальные уравнения гидродинамики с анализом неустойчивости решений этих уравнений по Ляпунову. Показано, что при  $\Delta T \geq \Delta T_{кр}$  решение уравнений гидродинамики, соответствующее покоящейся жидкости и обычной теплопередаче, становится неустойчивым, и жидкость переходит в новый устойчивый конвекционный режим [4].

В последние годы установлено, что явления, аналогичные тому, что происходит в описанной выше системе, определяют даже геодинамику континентов на нашей планете. Тектонические плиты, составляющие континенты, «плавают» на поверхности расплавленной магмы и находятся в постоянном горизонтальном движении, вызываемом восходящими «плюмами» вязкой магмы. При этом в месте нисходящих потоков происходит столкновение тектонических плит, что привело к созданию современного облика континентов.

Другим широко известным примером устойчивой диссипативной системы является возникновение турбулентности (образование внутренних вихрей) при быстром течении жидкости или газа. Система, находящаяся в ламинарном режиме при низких скоростях течения, скачком переходит в турбулентное состояние при повышении скорости течения и пере-

ходе через точку бифуркации, определяемую числом Рейнольдса\*, которое зависит от комбинации кинетических и вязкостных параметров текущей среды.

Диссипативной структурой являются и воронки, образующиеся при быстром сливе воды из раковины или ванны. Быстро крутящиеся воронки смерчей, а также хорошо наблюдаемые из космоса вихри торнадо и ураганов — еще более масштабные проявления диссипативных структур, возникающих при сильной неравновесности атмосферы (см. рис. 21.12).



Рис. 21.12

*Примеры природных диссипативных структур в атмосфере Земли: типичный вид воронок крупного атмосферного смерча (а, б) и вид на центр торнадо вблизи полуострова Флорида из космоса (в). Фото взяты из Интернета*

Классическим примером пространственных диссипативных структур является так называемая решетка вакансионных пор, экспериментально обнаруженная Дж. Эвансом\*\* в 1971 г. при исследовании микроструктуры молибдена, облученного при температуре 870°C ионами азота с энергией 2 МэВ [5]. Известно, что облучение металла ионизирующими частицами (нейтронами, быстрыми ионами) приводит к образованию в кристаллической решетке точечных дефектов — вакансий и межузельных атомов. При повышении температуры эти вакансии, перемещаясь внутри кристалла, образуют сложные кластеры дефектов в виде сферических вакансионных пор и плоских дислокационных петель. Обычно такие кластеры образуют пространственно однородную систему. Однако при определенных условиях облучения вакансионные поры располагаются упорядоченно в виде правильных «сверхрешеток», тип которых совпадает с типом кристаллической решетки металла, но имеет период, в сотни раз превышающий период решетки металла. Образование таких упорядоченных структур вакансионных пор вызвано нелинейным динамическим взаимодействием точечных дефектов с мелкими вакансионными кластерами и диффузионным взаимодействием между порами.

\* Осборн Рейнольдс (*Osborne Reynolds*) (1842–1912) — английский механик, физик и инженер, специалист в области гидромеханики и гидравлики, основоположник теории турбулентности.

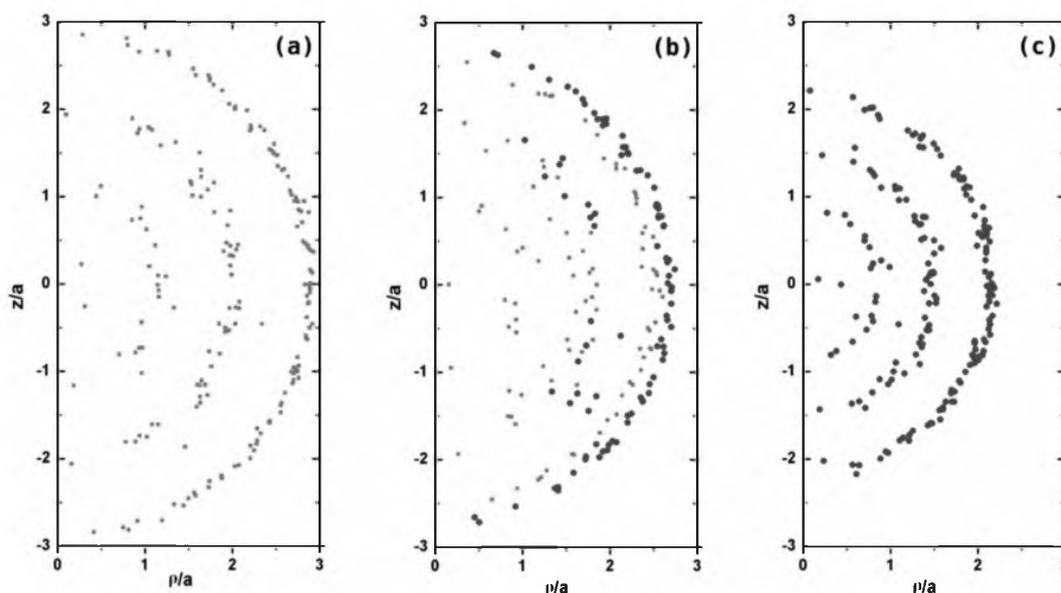
\*\* Дж. Эванс (*J. H. Evans*) — американский исследователь, занимавшийся проблемами влияния мощного ионизирующего излучения на материалы.

Сходное пространственное структурирование в результате динамического фазового перехода можно наблюдать и в «запыленной плазме», когда сильно ионизированные твердые наночастицы образуют устойчивую и «висящую» в пространстве объемную решетку типа кристаллической (см. [6] и рисунки 21.13 и 21.14).



**Рис. 21.13**

*Типичный вид самоорганизующегося плазменно-пылевого «кристалла» в запыленной плазме. Фотография взята из Интернета*



**Рис. 21.14**

*Типичное пространственное распределение частиц пыли в запыленной плазме в цилиндрическом объеме. (Данные теоретического расчета, любезно представленные С. Г. Псахье, [7])*

Полагают, что к числу пространственных диссипативных структур принадлежат также рукава спиральных галактик, кольца Сатурна и других больших планет Солнечной системы (современная аппаратура различает у Сатурна более 90 колец). На ранних стадиях формирования Солнечной системы именно из рукавов исходного протоплазменного газопылевого облака сконденсировались планеты, в том числе Земля. Об-

разование обсуждаемых диссипативных структур обусловлено гравитационной неравновесностью состояния вращающегося вокруг планеты дисперсного вещества и притяжением его к центральному массивному телу при наличии взаимодействия отдельных частиц вещества между собой.

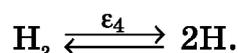
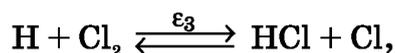
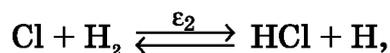
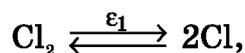
Для высокоорганизованных живых систем типичный пример временной диссипативной структуры — явление сердцебиения.

Образование диссипативных структур типично и для сложных химических систем, особенно каталитических. Классическим и легко распознаваемым типом таких структур являются многочисленные «осциллирующие» каталитические реакции и «химические волны», наблюдаемые при исследовании сильно неравновесных реакционных систем методами *in situ*, которые позволяют детектировать состояние катализатора и системы в целом непосредственно в ходе реакции. Наблюдаемые изотермические осцилляции скорости каталитической реакции и нередко образование «химических волн» следует отнести к разряду временных и пространственно-временных диссипативных структур. Оба типа структур наблюдаются как для гомогенных, так и для гетерогенных каталитических систем (см. разд. 22.6). Устойчивые во времени пространственные диссипативные структуры для катализа известны пока намного меньше в связи с трудностями их экспериментальной дискриминации на фоне, например, «равновесной» реконструкции поверхности катализатора под действием реакционной среды и т. п.

### Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений

1. Что называют диссипативными структурами? В чем заключается различие обычного стационарного состояния и диссипативной структуры? Какова причина образования диссипативных структур?

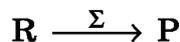
2. Брутто-реакция  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\Sigma} 2\text{HCl}$  осуществляется по цепному механизму через активные интермедиаты — атомарные H и Cl:



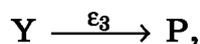
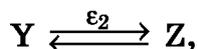
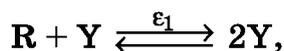
Нарисуйте диаграмму химических потенциалов для интермедиатов данной реакции. Является ли стационарное состояние данной реакции устойчивым, если реакция проводится при температуре 400 К и парциальных давлениях  $p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2) = 10$  бар,  $p(\text{HCl}) = 2$  бара. Из таблиц известно, что:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$C_{p, 298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)
H <sub>2</sub>	0	130,52	29,13
Cl <sub>2</sub>	0	222,9	34,94
HCl	-92,3	186,8	29,13

### 3. Кинетически необратимая брутто-реакция



осуществляется по схеме:

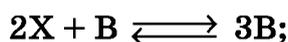
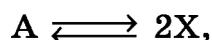


где Y и Z — интермедиаты.

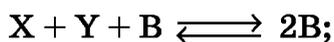
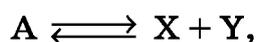
Найти стационарное по интермедиатам состояние для данного процесса и проанализировать его устойчивость.

4. Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании:

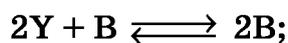
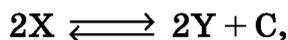
а) автокаталитической брутто-реакции  $A + B \xrightleftharpoons{\Sigma} 3B$ , осуществляющейся по схеме:



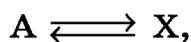
б) автокаталитической брутто-реакции  $A + B \xrightleftharpoons{\Sigma} 2B$ , осуществляющейся по схеме:

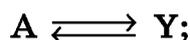
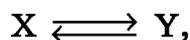


в) автокаталитической брутто-реакции  $A + B \xrightleftharpoons{\Sigma} 2B + C$ , осуществляющейся по схеме:

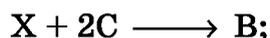


г) автокаталитической брутто-реакции  $2A + B \xrightleftharpoons{\Sigma} 2B$ , осуществляющейся по схеме:

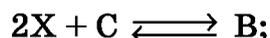
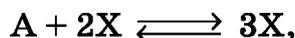




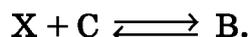
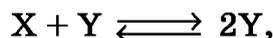
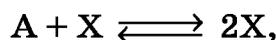
д) брутто-реакции  $A + 2C \xrightleftharpoons{\Sigma} B$ , осуществляющейся по схеме:



е) брутто-реакции  $2A + C \xrightleftharpoons{\Sigma} B$ , осуществляющейся по схеме:



ж) брутто-реакции  $A + C \xrightleftharpoons{\Sigma} B$ , осуществляющейся по схеме:



Во всех приведенных схемах X и Y — интермедиаты. Сколько стационарных состояний у рассматриваемых брутто-реакций, если реакции протекают при температуре 300 К и характеризуются средством 20 кДж/моль? Ответ аргументируйте.

## Литература

1. Гленсдорф, П., Пригожин, И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М. : Мир, 1973, 280 с.
2. Lotka, A. J. Contribution to the Theory of Periodic Reactions // J. Phys. Chem., 14, 271 (1910); комментарии см. в: Pfennig B.W., Roberts R.T., Campbell D. A Kinetic Demonstration Involving a Green-Red-Green Color Change Resulting from a Large-Amplitude pH Oscillation. J. Chem. Educ., 83, № 12, 1804–1806 (2006).
3. Bénard, H. Ann. D. chem. et phys., 23, 62 (1901).
4. Пишкин, Н. С. Образование ячеистых структур в слоях жидкости или газа // Успехи физич. наук, 31, вып. 4, 461–490, 1947.
5. Evans, J. H. Observation of a Regular Void Array in High Purity Molybdenum Irradiated with 2 MeV Nitrogen Atoms. Nature. 1971. V. 229. P. 403–404.
6. Фортков, В. Е., Батулин, Ю. М., Морфилл, Г. О., Петров, О. Ф. Плазменный кристалл. Космические эксперименты. М. : Физматлит, 2015. 272 с.
7. Psakhie, S. G., Zolnikov, K. P., Shorentsev, L. F., Kryzhevich, D. S., Abrashitov, A. V. Structural Features of Bicomponent Dust Coulomb Balls Formed by the Superposition of Fields of Different Origin in Plasma // Physics of Plasmas, 15, 053701(2008).

## ГЛАВА 22

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

### 22.1. ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК ОБЪЕКТОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

Явление химического катализа — ускорения химических процессов в нужном направлении не расходуемым при этом веществом-катализатором — имеет важнейшее значение в самых разных аспектах жизни человека, начиная от процессов превращения веществ в живых организмах и неживой природе и кончая большинством технологических процессов в химической промышленности.

По определению катализатором называют вещество, способное ускорить или инициировать химическое превращение путем вступления в промежуточные химические взаимодействия с участниками этого превращения и регенерации своего исходного состава после осуществления полного цикла превращений (см., например, [1, 2]).

Таким образом, основная особенность катализа как физико-химического явления заключается в циклических процессах образования и превращения интермедиатов катализируемой брутто-реакции. При этом, как показано в разделе 19.2.4, катализируемая брутто-реакция оказывается сопрягающей по отношению к сопряженному с этой реакцией циклу превращений каталитических интермедиатов, а вещество активного компонента катализатора находится в неравновесном состоянии.

Результатом анализа термодинамических основ каталитических процессов явилось хорошо известное и подтвержденное многочисленными экспериментами правило Борескова о примерном постоянстве удельной каталитической активности: **«Твердые катализаторы под воздействием реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное состояние катализатора, не зависящее от его исходного состояния»**. В основе данного правила лежит термодинамическое рассмотрение каталитической системы и естественно вытекающее из такого рассмотрения предположение о связи состава и, следовательно, свойств поверхности катализатора с внешними условиями, определяемыми реакционной средой. Справедливость правила Борескова для огромного числа каталитических систем свидетельствует о том, что структурные и химические изменения поверхности катализа-

тора под действием реакционной среды действительно являются неотъемлемой частью гетерогенного катализа.

Кроме правила Борескова, хорошо известны и некоторые другие термодинамические утверждения общего характера, которые часто используют при рассмотрении каталитических процессов. Во-первых, это знакомый по элементарным курсам катализа и считающийся тривиальным постулат о том, что катализатор не может изменить термодинамическое равновесие между реагентами и продуктами катализируемой реакции. Другой термодинамический принцип выражается соотношениями Хориути — Борескова, определяющими скорость обратимой каталитической реакции как разность скоростей в прямом и обратном направлении (см. разд. 19.3.2).

Кроме того, в науке о катализе часто используют различные корреляционные соотношения между скоростями реакций и энергетическими характеристиками каталитических интермедиатов, образующихся при взаимодействии катализатора с исходными реагентами и конечными продуктами превращений. Многие из таких соотношений известны как соотношения Бренстеда — Поляни.

Любой стехиометрический каталитический процесс — это стехиометрическая брутто-реакция, которая осуществляется посредством промежуточных химических взаимодействий реагентов с активными центрами катализатора, сопровождаемых образованием и последующей эволюцией интермедиатов превращений — реакционных комплексов «реагент — активный центр катализатора». Определим некоторые понятия, которые будем использовать при обсуждении каталитических процессов.

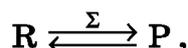
**Активный центр катализатора** — химическое соединение (один атом или группа атомов катализатора), обеспечивающее возможность образования упомянутых интермедиатов. В гетерогенных катализаторах активные центры расположены обычно на поверхности **активного компонента** или **активной фазы**. В закрепленных катализаторах активные центры закреплены на носителе (подложке). В идеальной ситуации носитель можно рассматривать как каталитически инертное вещество.

Особенность большинства гетерогенных катализаторов — **многообразие одновременно функционирующих активных центров** с отличающимися физико-химическими свойствами (активностью и т. п.) и, как следствие, возможность множественности путей (маршрутов) каталитических превращений. Для большинства гомогенных, гетерогенных и ферментативных процессов общее количество активных центров катализатора в ходе реакции сохраняется, и поэтому существует баланс по суммарной концентрации всех форм активного центра. Из этого правила есть и исключения. Например, для специфического кислотного катализа число активных центров соответствует количеству  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионов в жидкой фазе, что контролируется рН среды.

В ситуации, когда существуют балансы по концентрации возможных форм активных центров катализатора, значения концентраций и, соот-

ветственно, термодинамических напоров каталитических интермедиатов оказываются связанными между собой соотношением баланса по каждому типу активных центров. Наличие балансовых соотношений приводит к ряду очень существенных особенностей в стационарной кинетике каталитических брутто-процессов и принципиальным отличиям кинетического описания каталитических схем от рассмотренных выше схем некаталитических реакций.

Например, в простейшем случае каталитического брутто-превращения вещества R в вещество P



осуществляемого по механизму



где K — «свободная» форма активного центра катализаторов,  $\{K_i\}$  — совокупность реакционных комплексов (каталитических интермедиатов) ( $i = 1, \dots, m$ ), т. е. промежуточных термализованных соединений молекулы (или молекулярного фрагмента) реагента с активным центром, при сохранении числа активных центров выполняется баланс

$$[K]_0 = [K] + \sum_{i=1}^m [K_i], \quad (22.1)$$

где  $[K]_0$  — общая концентрация активных центров.

В ряде случаев химический состав активных центров и их количество могут эволюционировать во времени под воздействием реакционной среды. При этом число активных центров в ходе процесса, вообще говоря, может не только убывать (например, за счет их необратимого отравления), но и возражать (пример — развитие или размножение живых организмов, функционирующих за счет ферментативных каталитических процессов, и т. п.).

Основные свойства катализатора определяются образованием и эволюцией реакционных комплексов, то есть термически индуцированными превращениями интермедиатов каталитических реакций. Разнообразие и кинетическая или даже термодинамическая специфика каталитических реакций заключаются в основном именно в разнообразии типов таких реакционных комплексов.

На рисунке 22.1 изображены циклическая схема простейшей каталитической реакции, описываемой схемой Михаэлиса — Ментен (см. (19.27)–(19.28) и ниже, (22.3)–(22.4)), и соответствующая схеме энергетическая диаграмма превращений, выраженная через химические потенциалы исходного и конечного реагентов, реакционного интермедиата  $K_1$  и свободного состояния активного центра K. Из диаграммы с очевидностью следует, что для протекания реакции слева направо значение хи-

мического потенциала интермедиата  $\mu_{K_1}$  обязано находиться между значениями химических потенциалов исходной и конечной групп реагентов:

$$(\mu_R + \mu_K) > \mu_{K_1} > (\mu_P + \mu_K). \quad (22.2)$$

Следовательно, текущее значение химического потенциала каталитического интермедиата определяется химическими потенциалами реагентов катализируемой реакции и активного центра катализатора, а промежуточные химические взаимодействия реагентов с катализатором сопряжены с протеканием основной катализируемой реакции.

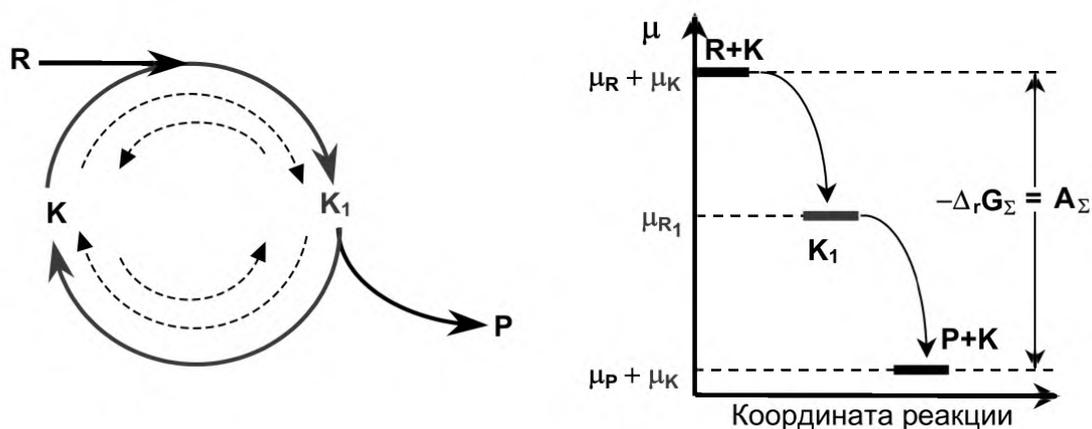


Рис. 22.1

Циклическая схема каталитических превращений по Михаэлису — Ментен (а) и диаграмма превращений в координатах текущих значений химических потенциалов (б)

Таким образом, в ходе любого каталитического превращения активный компонент катализатора с необходимостью находится в **термодинамически неравновесном состоянии** (стационарном или любом ином), которое определяется термодинамическими силами, действующими в неравновесной системе, т. е. текущими значениями средств всех задействованных элементарных химических превращений.

Кроме **динамической** неравновесности активного компонента катализатора, связанной с его функционированием, возможна, конечно, и **статическая** неравновесность этого компонента, обусловленная «биографией», т. е. предысторией приготовления и/или активации катализатора. Такова, например, неравновесность, обусловленная быстрым охлаждением («закалкой») вещества твердого катализатора в ходе его приготовления, неравновесность координационно ненасыщенных соединений, получаемых вытравливанием (например, путем растворения) части матрицы с предварительно включенным в эту матрицу предшественниками (прекурсорами) активных центров, и т. п. Многие виды биографической неравновесности могут сохраняться даже в условиях длительного функционирования катализатора в реальной реакционной среде.

С точки зрения термодинамики неравновесных процессов концентрацию и химический потенциал реакционных комплексов — каталитических интермедиатов можно рассматривать в качестве **внутренних параметров**, а для исходных реагентов и продуктов брутто-реакции — **внешних**. При этом протекание каталитического процесса или, по крайней мере, части его стадий обычно можно считать стационарным по отношению к концентрации каталитических интермедиатов.

Обсужденные в предыдущих главах приемы совместного кинетико-термодинамического анализа можно использовать для выяснения целого ряда важных особенностей протекания каталитических процессов и состояния непосредственно катализатора в ходе его функционирования, в частности, для ответа на следующие принципиальные вопросы.

1. Как описывается важнейший параметр катализатора — скорость каталитической реакции с заданной схемой превращений через термодинамические и кинетические параметры элементарных стадий и можно ли применять полученное кинетическое описание при наличии множественности возможных путей протекания реакции в присутствии катализатора?

2. Какие стадии каталитического процесса являются скорость-определяющими и какие именно параметры реагирующей системы влияют на скорость каталитического процесса?

3. Какова зависимость важнейшего параметра каталитического брутто-процесса — кажущейся энергии активации от энергетических параметров системы и ее элементов при стационарном протекании каталитического процесса?

4. Является ли стационарное состояние катализатора устойчивым?

5. Может ли наблюдаться реконструкция (поверхности) катализатора и каковы движущие силы этой реконструкции?

6. Существует ли взаимозависимость скоростей каталитических превращений по разными каналам (маршрутам), если катализатор не является селективным, и есть ли возможность повлиять на эту селективность?

## **22.2. «МИКРОКИНЕТИЧЕСКОЕ» ОПИСАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

### *22.2.1. Некоторые особенности стационарного протекания каталитических реакций*

Возможная множественность типов (неоднородность) активных центров катализатора и поэтому путей протекания реальных каталитических и, особенно, гетерогенных каталитических реакций, вообще говоря, требует рассматривать все возможные каналы (маршруты) протекания процесса и эволюцию всей совокупности возможных каталитических интермедиатов. В разделе 19.3.1 было показано, что методы неравновесной термодинамики позволяют рассматривать протекание

таких процессов с неизвестным или плохо известным механизмом путем проведения совместного кинетико-термодинамического анализа, в котором активно используются понятия термодинамических движущих сил процесса.

В приложении к катализу наибольшее распространение получил микрокинетический анализ протекания каталитических реакций, который является инструментом идеализированного описания сложных каталитических процессов и не рассматривает процессы массопереноса, способные оказать существенное влияние на наблюдаемую кинетику каталитических превращений. Несмотря на наличие многих недостатков, микрокинетический анализ все же способен давать существенную информацию о возможном влиянии самых различных термодинамических факторов.

Ниже обсуждаются некоторые особенности стационарного протекания каталитических реакций, выявляемые с помощью микрокинетического анализа и связанные, как правило, с необходимостью учета баланса концентрации всех форм активного центра катализатора. Среди таких особенностей, качественно отличающих каталитические реакции от некаталитических, следует упомянуть, прежде всего, **возможность несовпадения лимитирующих стадий («узкого горла» процесса) и скорость-определяющих стадий, т. е. стадий, параметры которых непосредственным образом входят в выражение для стационарной скорости брутто-процесса.**

Кроме того, в отличие от некаталитических брутто-реакций, стационарная скорость которых не зависит от стандартных термодинамических параметров термализованных интермедиатов, в случае каталитических реакций такие параметры **могут входить в число скорость-определяющих параметров** и, как следствие, оказывать существенное влияние на кажущуюся энергию активации всего процесса и т. п.

Кажущаяся энергия активации каталитического брутто-процесса может определяться не только энергией активации скорость-определяющей стадии и энтальпией предыдущих к этой стадии элементарных реакций, но и энтальпией стадий, следующих **после скорость-определяющих.**

Ниже приведены примеры анализа простейших каталитических систем, в которых элементарные превращения, как правило, линейны в отношении концентрации каталитических интермедиатов. Поэтому выводы такого анализа относятся к таким катализаторам, в которых можно пренебречь взаимодействием между активными центрами как разными, так и одинаковыми. Тем не менее, в ряде случаев излагаемые выводы могут быть распространены и на более сложные каталитические системы, функционирующие в устойчивом стационарном состоянии, даже в случае существования латерального взаимодействия активных центров.

Ниже показано, что для каталитических брутто-реакций  $\tilde{R} > \tilde{P}$  схемы, которых линейны по интермедиатам, стационарная скорость  $v_{\Sigma}$  ре-

зультатирующего брутто-процесса оказывается в широком диапазоне условий протекания пропорциональной разности термодинамических напоров исходных реагентов и конечных продуктов катализируемой реакции. Это совпадает с уже упоминавшимся в разделе 19.3.2 соотношением Хориути — Борескова (19.36), которое описывает зависимость стационарной скорости многих каталитических процессов от степени их термодинамической неравновесности. Одновременно справедливость соотношения Хориути — Борескова свидетельствует о том, что наличие значительного числа различающихся по свойствам центров не меняет общей функциональной зависимости скорости каталитического брутто-процесса от термодинамических напоров «внешних» реагентов и отражается лишь в эффективной константе скорости  $\varepsilon_{\Sigma}$ . Поэтому можно утверждать, что микрокинетический анализ, предпринятый только на одном гипотетическом активном центре, легко обобщается на возможность существования широкого набора различающихся активных центров.

В случае близости каталитической системы к термодинамическому равновесию для любой сколь угодно сложной каталитической схемы, в том числе включающей и стадии, нелинейные относительно превращений интермедиатов, стационарная скорость каталитического брутто-процесса, очевидно, с необходимостью пропорциональна средству сопрягающей, т. е. катализируемой, реакции (см., например, пример 19.3.1).

### *22.2.2. Стационарная микрокинетика и скорость-определяющие параметры для простейших каталитических реакций со схемами превращений, линейными относительно каталитических интермедиатов*

Как отмечено выше, особенностью расчета стационарной скорости для большинства типичных схем каталитических превращений является необходимость учета баланса концентрации всех форм, в которых могут находиться активные центры катализатора. Типичным примером простейших схем каталитических реакций является каталитическая реакция с одним каталитическим интермедиатом.



осуществляющаяся по схеме Михаэлиса — Ментен:



где  $K$  — свободная форма активного центра катализатора,  $K_1$  — каталитический интермедиат (см. также (19.33)–(19.34)).

Выявим скорость-определяющие параметры для стационарного протекания данного каталитического брутто-превращения. Для определен-

ности будем считать, что общий брутто-процесс протекает слева направо, т. е.  $\tilde{R} > \tilde{P}$ .

Очевидно, что для брутто-реакции (22.3) на самом деле исходной и конечной реакционными группами являются группы с участием свободного состояния активного центра:  $R + K$  и  $P + K$ . Поэтому в связи с линейностью схемы (22.4) по интермедиату  $K_1$  следует ожидать, что

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma}(\tilde{R} \cdot \tilde{K} - \tilde{P} \cdot \tilde{K}) = \varepsilon_{\Sigma} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}).$$

Это выражение получается путем несложных математических операций, учитывающих, что

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{K}_1 - \tilde{K} \cdot \tilde{P}),$$

и соотношения

$$\tilde{K}_1 = \tilde{K} \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (22.5)$$

следующего из условия стационарности схемы (22.4) по каталитическому интермедиату  $K_1$  (или, что то же, по интермедиату  $K$ ). Поэтому в стационарном по интермедиату  $K_1$  состоянии скорость каталитической брутто-реакции:

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}) \equiv \varepsilon_{\Sigma} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}). \quad (22.6)$$

Очевидно при этом, что узким горлом реакции, т. е. стадией, на которой происходит максимальный перепад термодинамических напоров взаимодействующих реакционных групп, в рассматриваемом процессе, как и в случае цепочки некаталитических превращений, является стадия с минимальным значением  $\varepsilon_i$  (см. (19.53)).

Тем не менее существенно, что выражение (22.6) содержит значение термодинамического напора  $\tilde{K}$  свободной формы активных центров катализатора; это значение определяется стационарной концентрацией свободной формы активного центра и поэтому тоже является «внутренним» параметром. В то же время для проведения кинетико-термодинамического анализа окончательное выражение для  $v_{\Sigma}$  должно содержать только «внешние» параметры. Для активных центров таким параметром является их полная концентрация. Обозначим эту концентрацию  $[K]_0$ . Связь между  $[K]$  и  $[K]_0$  легко найти из баланса между количеством (концентрациями) различных форм активного центра. Для схемы (22.4) это соответствует равенству

$$[K] + [K_1] = [K]_0, \quad (22.7)$$

которое нередко записывают в виде

$$\theta_K + \theta_{K_1} = 1, \quad (22.8)$$

где  $\theta_{K_1} \equiv [K_1]/[K]_0$  — степень заполнения активного центра реакционным интермедиатом  $K_1$ ,  $\theta_K \equiv [K]/[K]_0$  — доля активных центров, оставшихся свободными.

Поскольку в случае термодинамически идеальных систем

$$\tilde{A}_\alpha = \exp\left(\frac{\mu_\alpha}{RT}\right) = [A_\alpha] \exp\left(\frac{\mu_\alpha^0}{RT}\right),$$

соотношение (22.7) эквивалентно равенству

$$\tilde{K} \exp\left(-\frac{\mu_K^0}{RT}\right) + \tilde{K}_1 \exp\left(-\frac{\mu_{K_1}^0}{RT}\right) = \tilde{K}_0 \exp\left(-\frac{\mu_K^0}{RT}\right)$$

или

$$\tilde{K} + \lambda_{K_1} \tilde{K}_1 = \tilde{K}_0. \quad (22.9)$$

Здесь  $\tilde{K}_0$  — термодинамический напор свободной формы активных центров катализатора в случае, когда все активные центры катализатора являются свободными, т. е. в состоянии с  $\theta_K = 1$ ;  $\mu_K^0$  и  $\mu_{K_1}^0$  — стандартные химические потенциалы свободной формы активного центра  $K$  и комплекса-интермедиата  $K_1$ . Соответственно,  $\lambda_{K_1} \equiv \exp[(\mu_K^0 - \mu_{K_1}^0)/RT]$ .

Из сопоставления (22.7)–(22.9) очевидно, что

$$\theta_K = \tilde{K}/\tilde{K}_0,$$

$$\theta_{K_1} = \lambda_{K_1} \tilde{K}_1/\tilde{K}_0.$$

Поэтому с учетом (22.5)

$$\frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} = \frac{[K_1]}{[K]} = \lambda_{K_1} \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} = \lambda_{K_1} \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \equiv \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \exp\left[(\mu_K^0 - \mu_{K_1}^0)/RT\right]$$

и

$$\tilde{K} = \theta_K \cdot \tilde{K}_0 = \frac{\tilde{K}_0}{1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K}} = \frac{\tilde{K}_0}{1 + \lambda_{K_1} \left(\frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right)}.$$

Следовательно,

$$v_\Sigma = \varepsilon_\Sigma \frac{\tilde{K}_0}{1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K}} (\tilde{R} - \tilde{P}) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\tilde{K}_0}{1 + \lambda_{K_1} \left(\frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right)} (\tilde{R} - \tilde{P}). \quad (22.10)$$

Как и следовало ожидать, стационарная скорость рассматриваемого каталитического брутто-процесса  $v_{\Sigma}$  действительно пропорциональна разности  $(\tilde{R} - \tilde{P})$ .

Следует подчеркнуть, что значение  $v_{\Sigma}$ , поделенное на общую концентрацию активных центров  $[K]_0$ , дает важнейшую характеристику катализатора — частоту оборотов активного центра, *TOF* (*turnover frequency*):

$$TOF = v_{\Sigma}/[K]_0 = (v_{\Sigma}/\tilde{K}_0) \cdot \exp\left(\frac{\mu_K^0}{RT}\right) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{(\tilde{R} - \tilde{P}) \exp\left(\frac{\mu_K^0}{RT}\right)}{1 + \lambda_{K_1} \left(\frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right)}. \quad (22.11)$$

Соотношения баланса, сходные с (22.9), можно получить и для термодинамически неидеальных систем. При этом учет термодинамической неидеальности активных центров в балансе числа активных центров отображается равенством

$$\frac{\tilde{K}_0}{\gamma_{K_0}} = \frac{\tilde{K}}{\gamma_K} + \frac{\lambda_{K_1} \tilde{K}_1}{\gamma_{K_1}},$$

где  $\gamma_{K_0}$ ,  $\gamma_K$  и  $\gamma_{K_1}$  — коэффициенты активности соответствующих форм и состояний активного центра, зависящие обычно от значений  $\theta_K$  и  $\theta_{K_1}$ .

Отсюда

$$\tilde{K} = \frac{\tilde{K}_0}{\frac{\gamma_{K_0}}{\gamma_K} \left\{ 1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} \right\}} = \frac{\tilde{K}_0}{\frac{\gamma_{K_0}}{\gamma_K} \left\{ 1 + \lambda_{K_1} \frac{\gamma_K}{\gamma_{K_1}} \left( \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \right\}},$$

что можно использовать для дальнейшего анализа стационарных свойств системы.

Для упрощения рассмотрения модельных систем далее мы, как и ранее, ограничимся рассмотрением термодинамически идеальной системы с  $\gamma_i = 1$ .

Параметры  $\varepsilon_i$  и, соответственно, эффективное значение  $\varepsilon_{\Sigma}$  в выражениях (22.10) и (22.11) не зависят от стандартных значений химических потенциалов взаимодействующих реагентов. Тем не менее, вследствие существования балансного соотношения (22.7), в отличие от некаталитических реакций, значение  $v_{\Sigma}$  для каталитической брутто-реакции может оказаться зависимым от стандартных термодинамических характеристик каталитических интермедиатов  $K_1$ .

Покажем это, проанализировав отдельно случаи малой и большой степеней заполнения активных центров каталитическим интермедиатом  $K_1$ , т. е. случаи  $\theta_{K_1} \ll 1$  и  $\theta_{K_1} \approx 1$ .

### Малая степень заполнения активных центров интермедиатом $K_1$

При малом заполнении активных центров интермедиатом неравенство  $\theta_{K_1} \ll 1$  эквивалентно неравенству  $\theta_{K_1} / \theta_K \ll 1$ . При этом из (22.10) получаем:

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tilde{K}_0 (\tilde{R} - \tilde{P}).$$

Отсюда видно, что при малых степенях заполнения активных центров интермедиатом стационарная скорость рассматриваемой каталитической реакции независима от стандартных термодинамических параметров термализованных интермедиатов, как это имеет место и для некаталитических схем превращений. Помимо линейной зависимости от разности термодинамических напоров исходного реагента и конечного продукта, стационарная скорость  $v_{\Sigma}$  пропорциональна также термодинамическому напору свободной формы активного центра катализатора и зависит от стандартных термодинамических параметров переходных состояний элементарных реакций схемы (22.4). При этом скорость-определяющая стадия и узкое горло общего каталитического процесса совпадают, т. к. обе соответствуют стадии с минимальным значением  $\varepsilon_i$ .

Как и для некаталитических схем превращений (см. раздел 19.4) кажущуюся энергию активации  $E_{a\Sigma}$  результирующей каталитической брутто-реакции (22.3) проще всего найти при кинетической необратимости брутто-процесса, т. е. при  $\tilde{R} \gg \tilde{P}$ . При этом

$$E_{a\Sigma} = \Delta_f H_{\text{lim}}^{\ddagger 0} - \Delta_f H_K^0 - \Delta_f H_R^0 + RT,$$

где  $\Delta_f H_{\text{lim}}^{\ddagger 0}$  — стандартная теплота образования переходного состояния для скорость-определяющей стадии.

При этом при  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$

$$E_{a\Sigma} = E_{a1},$$

а при  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$ .

$$E_{a\Sigma} = E_{a1} + \Delta_r H_1^0.$$

Таким образом, как и для некаталитических брутто-превращений, кажущаяся энергия активации равна энергии активации скорость-определяющей стадии плюс энтальпия предшествующей стадии (если таковая существует).

### Большая степень заполнения активного центра интермедиатом $K_1$

В этом случае  $\theta_{K_1} \approx 1$ , что эквивалентно неравенству  $\theta_{K_1} / \theta_K \gg 1$ . Поэтому

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{(\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}) \cdot \lambda_{K_1}} \tilde{K}_0 (\tilde{R} - \tilde{P}). \quad (22.12)$$

Анализ выражения (22.12) целесообразно осуществить, рассматривая две предельные ситуации для выражения в скобках в знаменателе:

— случай *a*:

$$\varepsilon_1 \tilde{R} \gg \varepsilon_2 \tilde{P}, \quad (22.13)$$

что соответствует контролю степени заполнения активного центра со стороны исходного реагента R;

— случай *b*:

$$\varepsilon_1 \tilde{R} \ll \varepsilon_2 \tilde{P}, \quad (22.14)$$

что соответствует контролю степени заполнения активного центра со стороны конечного продукта P.

В случае *a*:

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_2 \frac{\tilde{K}_o (\tilde{R} - \tilde{P})}{\lambda_{K_1} \tilde{R}} = \varepsilon_2 \frac{\tilde{K}_o (\tilde{R} - \tilde{P})}{\tilde{R}} \exp\left\{\left(\mu_{K_1}^o - \mu_K^o\right) / RT\right\}.$$

Очевидно, что в рассматриваемой ситуации скорость-определяющей стадией является стадия 2 схемы (22.4), т. е. десорбция (элиминирование) конечного продукта P из интермедиата  $K_1$ . Полученное выражение для стационарной скорости  $v_{\Sigma}$  зависит от стандартных значений не только функции Гиббса образования переходного состояния элементарной реакции 2, но и функции Гиббса образования интермедиата  $K_1$ .

Специально отметим, что при  $\tilde{R} > \tilde{P}$  неравенство (22.13) может выполняться как при  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$ , так и при  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$ . Это означает, что в случае *a* стадия 2 является скоростью-определяющей независимо от того, какая стадия в брутто-процессе является узким горлом!

Как и в примерах, рассмотренных выше в разделе 19.4.7, найдем кажущуюся энергию активации для случая кинетической необратимости катализируемой реакции, когда выполняется  $\tilde{R} \gg \tilde{P}$ :

$$v_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 \tilde{K}_o \exp\left\{\left(\mu_{K_1}^o - \mu_K^o\right) / RT\right\} = \varepsilon_2 \cdot [K]_o \exp\left(\mu_{K_1}^o / RT\right). \quad (22.15)$$

Кажущаяся энергия активации брутто-реакции при этом:

$$E_{a\Sigma} = \Delta_f H_2^{o\ddagger} - \Delta_f H_{K_1}^o + RT \equiv E_{a2}. \quad (22.16)$$

Это соответствует энергии активации упомянутой элементарной стадии элиминирования (десорбции) продукта P из интермедиата  $K_1$ , что примерно (с точностью до  $RT$ ) равно теплоте образования этого переходного состояния из стандартного состояния интермедиата  $K_1$  (рис. 22.2a).

В случае *b* при протекании брутто-процесса слева направо выполняется условие  $\tilde{R} > \tilde{P}$ , и поэтому выполнение неравенства (22.14) соответствует одновременно ситуации  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$  когда узким горлом является стадия 1 схемы (22.4):

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_1 \tilde{K}_o \frac{(\tilde{R} - \tilde{P})}{\tilde{P}} \exp\left\{\left(\mu_{K_1}^o - \mu_K^o\right) / RT\right\},$$

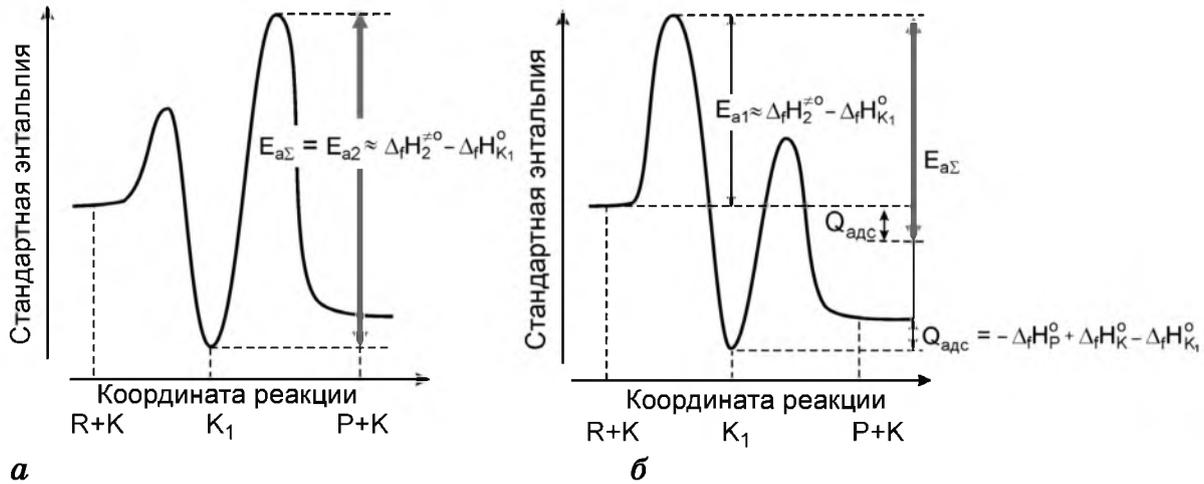


Рис. 22.2

Графическая интерпретация кажущейся энергии активации  $E_{a\Sigma}$  для простейшей каталитической реакции в случае большого заполнения активного центра интермедиатом  $K_1$  (см. текст)

т. е. скорость определяется значением  $\varepsilon_1$  и, следовательно, узкое горло процесса и скорость-определяющая стадия совпадают. При этом в случае  $\tilde{R} \gg \tilde{P}$  и термодинамической идеальности всех термализованных участников превращений:

$$v_{\Sigma} \approx \varepsilon_1 [K]_0 \frac{\tilde{R}}{\tilde{P}} \exp(\mu_{K_1}^0 / RT) = \varepsilon_1 [K]_0 \frac{[R]}{[P]} \exp[(\mu_R^0 - \mu_P^0 + \mu_{K_1}^0) / RT].$$

В этом случае скорость-определяющими параметрами являются стандартное значение функции Гиббса образования переходного состояния элементарной реакции 1 схемы (22.4), а также стандартные значения функций Гиббса образования «внешних» реагентов  $R$  и  $P$  и интермедиата  $K_1$ . Кажущаяся энергия активации катализируемой брутто-реакции при этом:

$$\begin{aligned} E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_R^0 + \Delta_f H_P^0 - \Delta_f H_{K_1}^0 + RT = \\ (\Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_R^0 - \Delta_f H_K^0 + RT) + \\ + (\Delta_f H_P^0 + \Delta_f H_K^0 - \Delta_f H_{K_1}^0) = E_{a1} + \Delta_f H_2^0 = E_{a1} - Q_{адс}, \end{aligned} \quad (22.17)$$

то есть равна сумме энергии активации первой стадии и стандартной энтальпии десорбции (элиминирования) продукта  $P$  из интермедиата  $K_1$ , при этом энтальпия десорбции равна минус теплоте хемосорбции продукта  $P$  (рис. 22.2б). Подчеркнем, что десорбция является стадией, следующей после скорость-определяющей.

Скорость-определяющие параметры и кажущиеся энергии активации для каталитических брутто-реакций с более сложной, чем (22.4),

схемой элементарных превращений можно выявить путем аналогичных рассмотрений. При этом, как и для рассмотренного примера, в случае большой степени заполнения активного центра каталитическими интермедиатами узкое горло процесса может не совпадать со скоростью-определяющей стадией, а расчет кажущейся энергии активации может включать не только энтальпии предшествующих стадий. Конкретные примеры большого числа простых модельных схем, нередко применяемых для микрокинетического анализа особенностей некоторых каталитических превращений и позволяющих отразить влияние тех или иных факторов превращений, рассмотрены в упомянутом выше учебнике В. Пармона.

### 22.2.3. Стационарная микрокинетика для простейших каталитических реакций, нелинейных относительно каталитических интермедиатов

Выше были рассмотрены схемы каталитических брутто-процессов, линейные относительно хемосорбированных каталитических интермедиатов. В случае, когда реакционные группы каталитического брутто-процесса включают по несколько «внешних» реагентов, указанное выше условие линейности для гетерогенного катализа эквивалентно предположению о том, что схема процесса соответствует «ударному» механизму Или\* — Ридила\*\*. В то же время исследования реального механизма каталитических реакций свидетельствует о том, что большинство гетерогенных каталитических брутто-процессов протекает по механизму Ленгмюра\*\*\* — Хиншельвуда\*\*\*\*, который предполагает взаимодействия сорбированных каталитических интермедиатов. При этом каталитические брутто-процессы оказываются нелинейными относительно этих интермедиатов.

Анализ схем, нелинейных относительно каталитических интермедиатов, всегда намного сложнее, чем анализ линейных схем. Достаточно простые аналитические решения, как правило, при этом отсутствуют, в связи с чем целесообразно проводить анализ для узко оговоренной обла-

\* Даниэль Дуглас Или (*Daniel Douglas Eley*) (1914–2015) — известный английский специалист в области катализа. В 1938 году, работая вместе с Э. К. Ридилом, предложил «ударный» механизм каталитических превращений. Долгое время был главным редактором одного из самых высокорейтинговых журналов по катализу *Advances on Catalysis*.

\*\* Эрик Кейтли Ридил (*Eric Keightley Rideal*) (1890–1974) — профессор Кембриджского университета, известный английский физико-химик, специалист в области электрохимии, химической кинетики, катализа, электрофореза, коллоидной химии и химии поверхности. В 1938 году вместе с Д. Д. Или предложил «ударный» механизм каталитических превращений.

\*\*\* Ирвинг Ленгмюр (*Irving Langmuir*) (1881–1957) — выдающийся американский физико-химик, лауреат Нобелевской премии 1932 года по химии «за открытия и исследования в области поверхностных явлений».

\*\*\*\* Сирил Норман Хиншельвуд (*Cyril Norman Hinshelwood*) (1897–1967) — выдающийся английский физико-химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1956 года вместе с Н. Н. Семеновым «за исследования механизма химических реакций».

сти условий. Так, если это позволяет конкретная задача, целесообразно рассматривать предельные ситуации, предполагая кинетическую необратимость определенных стадий, а также доминирование на поверхности той или иной формы интермедиата. Существенную пользу при таком анализе оказывают решения, полученные для некаталитических брутто-превращений, но дополненные условиями баланса по концентрации возможных форм активных центров.

Рассмотрим простую каталитическую брутто-реакцию димеризации исходного реагента R с образованием продукта P



осуществляющуюся по схеме:



которая нелинейна относительно каталитического интермедиата  $K_1$ . В некаталитическом варианте данная схема была рассмотрена в разделе 19.3.4.

Согласно результатам анализа в разделе 19.3.4, вблизи термодинамического равновесия, т. е. в случае  $\tilde{R}^2 \approx \tilde{P}$  (или, более конкретно,  $\tilde{K}^2 (\tilde{R}^2 - \tilde{P}) \ll \left( \tilde{K} \cdot \tilde{R} + \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2} \right)^2$ ), стационарная скорость каталитического брутто-процесса описывается выражением

$$\begin{aligned} v_{\Sigma} &\equiv \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_2 (\tilde{K}_1^2 - \tilde{P}\tilde{K}^2) = \frac{1}{2}\varepsilon_1 (\tilde{R} \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_1) \approx \\ &\approx \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2 \tilde{K}\tilde{R}} \tilde{K}^2 (\tilde{R}^2 - \tilde{P}) \end{aligned} \quad (22.20)$$

(см. (19.63)).

Уравнение баланса по концентрации всех форм активного центра катализатора при этом записывается в виде:

$$\tilde{K}_0 = \tilde{K} + \lambda_{K_1} \tilde{K}_1 \approx \tilde{K}(1 + \lambda_{K_1} \tilde{R}), \quad (22.21)$$

поскольку в условиях близости системы к равновесию  $\tilde{K}_1 \approx \tilde{K} \cdot \tilde{R}$ . Здесь,

$$\text{как и ранее, } \lambda_{K_1} = \exp\left(\frac{\mu_{\tilde{K}}^0 - \mu_{\tilde{K}_1}^0}{RT}\right).$$

Поэтому в случае, когда узким горлом является первая реакция схемы (22.19), т. е. выполняется неравенство

$$\varepsilon_1 \ll 4\varepsilon_2 \tilde{K} \cdot \tilde{R},$$

скорость каталитической реакции выражается соотношением:

$$v_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_1 \tilde{K}(\tilde{R}^2 - \tilde{P})}{4 \tilde{R}}.$$

С учетом уравнения баланса (22.21) окончательное выражение для стационарной скорости запишется достаточно легко анализируемым образом:

$$v_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_1 \tilde{K}_0}{(1 + \lambda_{K_1} \tilde{R}) \tilde{R}} (\tilde{R}^2 - \tilde{P}). \quad (22.22)$$

Если узким горлом является стадия 2, то

$$\varepsilon_1 \gg 4\varepsilon_2 \tilde{K} \cdot \tilde{R}.$$

и

$$v_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_2 \tilde{K}_0^2}{(1 + \lambda_{K_1} \tilde{R})^2} (\tilde{R}^2 - \tilde{P}). \quad (22.23)$$

Очевидно, что выражения (22.22) и (22.23) достаточно легко проанализировать, например, на предмет нахождения кажущейся энергии активации в случае как малой ( $\lambda_{K_1} \tilde{R} \ll 1$ ), так и большой ( $\lambda_{K_1} \tilde{R} \gg 1$ ) степени заполнения активного центра каталитическим интермедиатом.

Существенно сложнее анализировать предельные ситуации, когда процесс (22.18) осуществляется вдали от равновесия, т. е. при условии  $\tilde{R}^2 \gg \tilde{P}$  (процесс протекает «слева направо») или  $\tilde{P} \gg \tilde{R}^2$  (процесс протекает «справа налево»). Наиболее сложным элементом анализа при этом является нахождение стационарного значения  $\tilde{K}_1$  как функции от  $\tilde{K}$ , что необходимо для расчета стационарной степени заполнения активного центра каталитическим интермедиатом.

Проанализируем эти ситуации в случае  $\tilde{R}^2 \gg \tilde{P}$ .

Если узким горлом является стадия 1 ( $\varepsilon_1 \ll 4\varepsilon_2 \tilde{K} \cdot \tilde{R}$ ), то, согласно рассмотрению в разделе 19.3.4,

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} \approx \frac{\varepsilon_1 \tilde{K} \tilde{R}}{2}.$$

В случае  $\tilde{P} \neq 0$

$$\tilde{K}_1^2 \approx \tilde{P} \cdot \tilde{K}^2$$

и, как следствие,

$$\tilde{K}_1 = \tilde{K} \sqrt{\tilde{P}} \ll \tilde{K} \tilde{R}.$$

При этом

$$v_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_1 \tilde{K}_0 \tilde{R}}{1 + \lambda_{K_1} \sqrt{\tilde{P}}}.$$

Данное выражение также легко анализируется, например, на предмет нахождения кажущейся энергии активации, и проч.

Если узким горлом является стадия 2 ( $4\varepsilon_2\tilde{K} \cdot \tilde{R} \ll \varepsilon_1$ ), то

$$v_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 \tilde{K}^2 \tilde{R}^2 = \frac{\varepsilon_2 \tilde{K}_0^2 \tilde{R}^2}{(1 + \lambda_{K_1} \tilde{R})^2},$$

поскольку при этом  $\tilde{K}_1 \approx \tilde{R} \cdot \tilde{K}$ . Как и следовало ожидать, это выражение полностью соответствует выражению (19.54).

Аналогично анализируется протекание реакции «справа налево» при условии  $\tilde{P} \gg \tilde{R}^2$ .

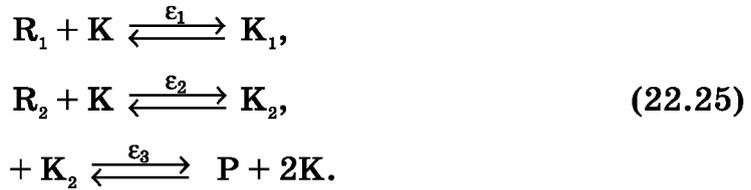
Существенно, что стационарное состояние для схемы (22.19) всегда является устойчивым (см. ниже).

Другим примером может быть кинетически необратимое и нелинейное по интермедиатам каталитическое превращение двух реагентов  $R_1$  и  $R_2$  в продукт 3 по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда с двумя интермедиатами.

Рассмотрим стехиометрический кинетически необратимый каталитический brutto-процесс



осуществляющийся на одном активном центре по схеме:



Здесь, как и ранее,  $K$  — свободная форма активного центра,  $K_1$  и  $K_2$  — каталитические интермедиаты.

Очевидно, что в стационарном по концентрации интермедиатов режиме

$$\begin{aligned} v_{\Sigma} &\equiv \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{d[R_2]}{dt} = \varepsilon_3(\tilde{K}_1 \cdot \tilde{K}_2 - \tilde{P} \cdot \tilde{K}^2) = \\ &= \varepsilon_1(\tilde{R}_1 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_1) = \varepsilon_2(\tilde{R}_2 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_2) \\ \frac{d[K_1]}{dt} &= \varepsilon_1(\tilde{R}_1 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_1) - \varepsilon_3(\tilde{K}_1 \cdot \tilde{K}_2 - \tilde{P} \cdot \tilde{K}^2) = 0, \\ \frac{d[K_2]}{dt} &= \varepsilon_2(\tilde{R}_2 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_2) - \varepsilon_3(\tilde{K}_1 \cdot \tilde{K}_2 - \tilde{P} \cdot \tilde{K}^2) = 0. \end{aligned}$$

Уравнение баланса по концентрациям всех форм активного центра, как и ранее, можно записать в виде

$$\tilde{K} + \lambda_{K_1} \tilde{K}_1 + \lambda_{K_2} \tilde{K}_2 = \tilde{K}_0,$$

$$\text{где } \lambda_{K_1} = \exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_1}^o}{RT}\right), \lambda_{K_2} = \exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_2}^o}{RT}\right).$$

Рассмотрим некоторые предельные ситуации для схемы превращений (22.25).

### Случай а

Пусть узким горлом, и потому кинетически необратимой, будет стадия 1. Существенно, что при этом стадия 2, параллельная стадии 1, кинетически необратимой быть не может, так как такая необратимость нарушила бы заданную условием стехиометричность брутто-процесса (22.24).

В случае кинетической необратимости стадии 1:

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}_o}{1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} + \frac{\theta_{K_2}}{\theta_K}} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}_o}{1 + \lambda_{K_1} \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} + \lambda_{K_2} \frac{\tilde{K}_2}{\tilde{K}}}.$$

Анализ полученного выражения при малой степени заполнения активного центра интермедиатами очень прост и не требует дополнительных комментариев. Более сложен анализ при необходимости учета этого заполнения, поскольку для этого необходимо знать значение отношений  $\tilde{K}_1/\tilde{K}$  и/или  $\tilde{K}_2/\tilde{K}$ . Попробуем сделать такой анализ.

Из условий стационарности по концентрации интермедиатов и равенства скоростей стадий 1 и 2 имеем:

$$\varepsilon_2 (\tilde{R}_2 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_2) = \varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K},$$

то есть

$$\tilde{K}_2 = \frac{\varepsilon_2 \tilde{R}_2 - \varepsilon_1 \tilde{R}_1}{\varepsilon_2} \tilde{K}.$$

Естественно, последнее выражение имеет физический смысл лишь при  $\varepsilon_2 \tilde{R}_2 > \varepsilon_1 \tilde{R}_1$ .

В предельной ситуации  $\varepsilon_2 \tilde{R}_2 \gg \varepsilon_1 \tilde{R}_1$  устанавливается парциальное равновесие на стадии 2, и поэтому  $\tilde{K}_2 = \tilde{K} \cdot \tilde{R}_2$ . Это позволяет сразу найти скорость брутто-процесса при условии, когда доминирующей формой активного центра является интермедиат  $K_2$ .

При этом

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}_o}{\lambda_{K_2} \tilde{R}_2},$$

и, следовательно, кажущаяся энергия активации брутто-процесса оказывается равной

$$E_{a\Sigma} = \Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_{R_1}^0 - \Delta_f H_{K_2}^0 + \Delta_f H_{R_2}^0 + RT =$$

$$= (\Delta_f H_1^{\neq 0} - \Delta_f H_{R_1}^0 - \Delta_f H_K^0 + RT) - (\Delta_f H_{K_2}^0 - \Delta_f H_{R_2}^0 - \Delta_f H_K^0) = E_{a1} - \Delta_r H_2^0,$$

где  $E_{a1}$  — энергия активации элементарной стадии 1, а  $\Delta_r H_2^0$  — энтальпия стадии 2.

Анализ оказывается существенно более сложным, если доминирующей формой активного центра является интермедиат  $K_1$  и, следовательно, необходимо знать значение  $\tilde{K}_1/\tilde{K}$ .

Исходя из равенства скоростей стадий 1 и 3, получаем:

$$\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K} = \varepsilon_3 (\tilde{K}_1 \cdot \tilde{K}_2 - \tilde{P} \cdot \tilde{K}^2).$$

Подставляем сюда найденное выше выражение для  $\tilde{K}_2$  и при условии  $\varepsilon_2 \tilde{R}_2 \gg \varepsilon_1 \tilde{R}_1$  находим:

$$\tilde{K}_1 = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1 + \varepsilon_3 \tilde{P} \cdot \tilde{K}}{\varepsilon_3 \tilde{R}_2}.$$

Очевидно, что в связи с балансом концентраций разных форм активного центра данное выражение справедливо лишь при  $[K_1] < [K]_0$ . Это делает математически громоздким анализ даже при  $\tilde{P} \rightarrow 0$ , то есть кинетической необратимости и стадии 3. Действительно, в этом случае в числителе было бы  $\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \gg \varepsilon_3 \tilde{P} \cdot \tilde{K}$  и, следовательно, формально

$$\tilde{K}_1 = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1}{\varepsilon_3 \tilde{R}_2},$$

что не связано с концентрацией свободной формы активного центра и имеет смысл лишь при  $[K_1] < [K]_0$ .

Анализ другой предельной ситуации с  $\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \ll \varepsilon_3 \tilde{P} \cdot \tilde{K}$  несколько проще, поскольку при этом связь  $\tilde{K}_2$  и  $\tilde{K}$  сохраняется:

$$\tilde{K}_1 = \frac{\tilde{P}}{\tilde{R}_2} \tilde{K}.$$

При  $\tilde{K}_2 = \tilde{K} \cdot \tilde{R}_2$  это соответствует парциальному равновесию и стадии 3, и контролю концентрации интермедиата  $K_1$  со стороны концентрации продукта P.

При этом

$$v_\Sigma = \frac{\varepsilon_1 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2 \cdot \tilde{K}_0}{\lambda_{K_1} \tilde{P}}$$

и, соответственно,

$$\begin{aligned}
E_{a\Sigma} &= \Delta_f H_1^{\neq o} - \Delta_f H_{R_1}^o - \Delta_f H_{R_2}^o - \Delta_f H_{K_1}^o + \Delta_f H_P^o + RT = \\
&= (\Delta_f H_1^{\neq o} - \Delta_f H_{R_1}^o - \Delta_f H_K^o + RT) + (\Delta_f H_P^o + 2\Delta_f H_K^o - \Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_{K_2}^o) + \\
&\quad + (\Delta_f H_{K_2}^o - \Delta_f H_{R_2}^o - \Delta_f H_K^o) = E_{a1} + \Delta_r H_2^o + \Delta_r H_3^o,
\end{aligned}$$

где  $E_{a1}$  — энергия активации стадии 1, а  $\Delta_r H_2^o$  и  $\Delta_r H_3^o$  — энтальпии стадий 2 и 3, соответственно.

### Случай б

Пусть кинетически необратимым узким горлом будет стадия 3, а путешествующая ей стадия 1 близка к парциальному равновесию.

При этом

$$\tilde{K}_1 = \tilde{K} \cdot \tilde{R}_1 \quad (22.26)$$

и, из равенства скоростей стадий 2 и 3,

$$\varepsilon_2(\tilde{R}_2 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_2) = \varepsilon_3 \tilde{K}_1 \cdot \tilde{K}_2 = \varepsilon_3 \tilde{K} \cdot \tilde{K}_2 \cdot \tilde{R}_1.$$

Следовательно,

$$\tilde{K}_2 = \frac{\varepsilon_2 \tilde{R}_2 \cdot \tilde{K}}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}} \quad (22.27)$$

и, таким образом,

$$v_\Sigma = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{K}^2 \cdot \tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}} \quad (22.28)$$

Наличие соотношений (22.26) и (22.27) позволяет провести последующий анализ полученного выражения для скорости в некоторых предельных по заполнению поверхности интермедиатами ситуациях и найти при необходимости кажущуюся энергию активации всего брутто-процесса. Однако попадание величины  $\tilde{K}$  в знаменатель выражений (22.27) и (22.28) позволяет провести последующий анализ в простой аналитической форме лишь при  $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_3 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}$ .

При выполнении последнего неравенства

$$\tilde{K}_2 \approx \tilde{R}_2 \cdot \tilde{K},$$

что означает установление парциального равновесия не только на стадии 1, но и на стадии 2. В такой ситуации

$$v_\Sigma \approx \varepsilon_3 \tilde{K}^2 \cdot \tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2 = \frac{\varepsilon_3 \tilde{K}^2 \cdot \tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2}{(1 + \lambda_{K_1} \tilde{R}_1 + \lambda_{K_2} \tilde{R}_2)^2}.$$

В случае, когда доминирующей формой активного центра является, например, интермедиат  $K_2$ ,

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_3 \tilde{K}_0^2 \cdot \tilde{R}_1 \cdot \tilde{R}_2}{(\lambda_{K_2} \cdot \tilde{R}_2)^2} = \frac{\varepsilon_3 \tilde{K}_0^2 \cdot \tilde{R}_1}{\lambda_{K_2}^2 \cdot \tilde{R}_2}$$

и

$$\begin{aligned} E_{a\Sigma} &= \Delta_f H_3^{\neq o} - \Delta_f H_{R_1}^o + \Delta_f H_{R_2}^o - 2\Delta_f H_{K_2}^o + RT = \\ &= (\Delta_f H_3^{\neq o} - \Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_{K_2}^o + RT) + \\ &+ \Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_{K_2}^o - \Delta_f H_{R_1}^o + \Delta_f H_{R_2}^o \pm \Delta_f H_K^o = E_{a3} + \Delta_r H_1^o - \Delta_r H_2^o, \end{aligned}$$

где  $E_{a3}$  — энергия активации элементарной реакции 3, а  $\Delta_r H_1^o$  и  $\Delta_r H_2^o$  — стандартные энтальпии предшествующих стадий 1 и 2, соответственно.

Очевидно, что рассматриваемая ситуация симметрична относительно индексов 1 и 2. Поэтому если доминирующей формой активного центра является интермедиат  $K_1$ , а не  $K_2$ , то

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_3 \tilde{K}_0^2 \cdot \tilde{R}_2}{\lambda_{K_1}^2 \cdot \tilde{R}_1}$$

и

$$E_{a\Sigma} = E_{a3} + \Delta_r H_2^o - \Delta_r H_1^o.$$

Другая предельная ситуация в знаменателе выражения (22.27) отвечает неравенству  $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_3 \tilde{R}_1 \cdot \tilde{K}$ . Это означает, что «пропускная способность» стадии 3 много выше, чем стадии 2. При этом

$$\tilde{K}_2 = \frac{\varepsilon_2 \tilde{R}_2}{\varepsilon_3 \tilde{R}_1},$$

что, однако, может иметь место лишь при  $[K_2] < [K]_o$ . Если последнее соотношение выполняется, то

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_2 \tilde{K} \cdot \tilde{R}_2.$$

Если при этом доминирующей формой активного центра является, например, интермедиат  $K_1$ , то, используя (22.26), сразу получаем:

$$\begin{aligned} E_{a\Sigma} &= \Delta_f H_3^{\neq o} + RT - \Delta_f H_K^o - \Delta_f H_{K_2}^o - \Delta_f H_{R_1}^o = \\ &= (\Delta_f H_3^{\neq o} - \Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_{K_2}^o + RT) + (\Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_{R_1}^o - \Delta_f H_{R_2}^o) = \\ &= E_{a3} + \Delta_r H_1^o. \end{aligned}$$

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_2 \tilde{K}_o \cdot \tilde{R}_2}{\lambda_{K_1} \tilde{R}_1},$$

то есть несмотря на то, что узким горлом является стадия 3, скорость-определяющей является стадия 2.

При этом

$$E_{a\Sigma} = \Delta_f H_2^{\neq o} - \Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_{R_1}^o + \Delta_f H_{R_2}^o + RT = \\ = \left( \Delta_f H_2^{\neq o} - \Delta_f H_{R_1}^o - \Delta_f H_K^o + RT \right) - \left( \Delta_f H_{K_1}^o - \Delta_f H_K^o - \Delta_f H_{R_1}^o \right) = E_{a2} - \Delta_r H_1^o,$$

где  $E_{a2}$  — энергия активации стадии 2, а  $\Delta_r H_1^o$  — стандартная энтальпия стадии 1.

Рассмотрение некоторых иных нелинейных каталитических процессов также приведено в вышеупомянутом учебнике В. Пармона.

## 22.3. УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Выше рассмотрено несколько типичных примеров микрокинетического анализа стационарной скорости каталитических брутто-превращений. Очевидно, однако, что такой анализ имеет смысл только в случае устойчивости стационарных состояний обсуждаемых схем превращений по отношению к концентрации каталитических интермедиатов.

Устойчивость стационарного состояния системы с каталитическими превращениями при большом числе интермедиатов, как и в случае некаталитических превращений, легче всего анализировать либо путем рассмотрения эволюции небольших флуктуаций концентрации (термодинамических напоров) каталитических интермедиатов относительно их стационарных значений, либо путем построения функций Ляпунова для рассматриваемого каталитического брутто-превращения. В последнем случае возможность построения функции Ляпунова для анализируемой системы, как и ранее (см. разд. 21.4), однозначно свидетельствует об устойчивости ее стационарного состояния.

При этом в системах с превращениями, линейными относительно каталитических интермедиатов, наличие катализатора с постоянной концентрацией активных центров и, как следствие, необходимость выполнения балансных соотношений типа (22.1) относительно концентраций всех форм этих центров в общем случае обычно не препятствует построению функций Ляпунова и тем самым не влияет на устойчивость стационарного состояния. Покажем это.

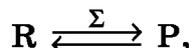
### 22.3.1. Функции Ляпунова для схем каталитических превращений, линейных относительно каталитических интермедиатов

Вследствие наличия балансных соотношений типа (22.1) число независимых внутренних переменных в системах каталитических брутто-превращений меньше, чем число возможных форм активных центров катализатора. В частности, для катализаторов, обладающих только одним типом активных центров и  $k$  типами каталитических интермедиатов, наличие балансного соотношения дает возможность использовать в качестве независимых внутренних переменных отношения типа  $\tilde{K}_i / \tilde{K}$  или  $\theta_{K_i} / \theta_K$  ( $i = 1, \dots, k$ ) вместо непосредственно термодинамических

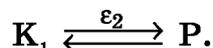
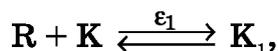
напоров свободной формы активного центра  $K$  и самих интермедиа-тов  $\tilde{K}_i$ .

Покажем, как можно использовать эту особенность для нахождения функции Ляпунова  $\Phi$  для каталитических брутто-реакций.

Рассмотрим, как всегда, каталитическое брутто-превращение



осуществляющееся по простейшей схеме каталитических превращений (22.4) с участием свободной формы активного центра  $K$  и единственного каталитического интермедиа  $K_1$ :



Нетрудно обнаружить, что функцию Ляпунова, соответствующую этой схеме, можно записать в виде:

$$\Phi = \varepsilon_1 \left( \tilde{R} - \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} \right)^2 + \varepsilon_2 \left( \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} - \tilde{P} \right)^2, \quad (22.29)$$

где отношение  $\tilde{K}_1/\tilde{K}$  фигурирует в качестве **независимой** внутренней переменной, которая описывает самопроизвольную эволюцию системы при ее стремлении к стационарному состоянию.

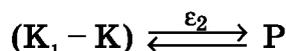
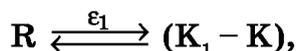
Действительно,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (\tilde{K}_1/\tilde{K})} = -2\varepsilon_1 \left( \tilde{R} - \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} \right) + 2\varepsilon_2 \left( \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}} - \tilde{P} \right) \equiv -\frac{2}{\tilde{K}} \frac{d[K_1]}{dt},$$

т. е. положительно определенный функционал  $\Phi$  (22.29) минимизируется (как функция переменной  $\tilde{K}_1/\tilde{K}$ ) в точке  $\frac{d[K_1]}{dt} = 0$ , соответствующей стационарности по концентрации интермедиа  $K_1$ . Нетрудно показать, как и ранее для некаталитических превращений (см. разд. 21.4), что найденная функция  $\Phi$  монотонно убывает во времени.

Поскольку наличие положительно определенной (знакопостоянной) функции Ляпунова является необходимым и достаточным условием для единственности и устойчивости стационарного состояния любой динамической системы (см. разд. 21.4), обсуждаемая каталитическая брутто-реакция имеет единственное стационарное состояние, которое является устойчивым.

Интересно, что функцию (22.29) проще всего получить путем формального преобразования схемы каталитических превращений (22.4) в схему



с формальной реакционной группой ( $K_1 - K$ ). Существенно, что термодинамический напор такой группы следует действительно записывать как  $\tilde{K}_1 / \tilde{K}$ .

При фиксированной концентрации активных центров функцию Ляпунова  $\Phi$  в виде положительно определенного квадратичного выражения типа (22.29) можно сконструировать для любых схем каталитических превращений, линейных относительно интермедиатов.

Например, для каталитического брутто-превращения, описываемого схемой



С произвольным набором мономолекулярных превращений каталитических интермедиатов  $K_i$  ( $i = 1, \dots, k$ , см. также разд. 21.4), являющихся различными формами промежуточного комплекса «реагент — активный центр», стационарному протеканию каталитической реакции соответствует минимум выражения

$$\Phi \equiv \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \varepsilon_{ij} \left( \frac{\tilde{K}_i}{\tilde{K}} - \frac{\tilde{K}_j}{\tilde{K}} \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{Ri} \left( \tilde{R} - \frac{\tilde{K}_i}{\tilde{K}} \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{iP} \left( \tilde{P} - \frac{\tilde{K}_i}{\tilde{K}} \right)^2, \quad (22.30)$$

где индексы при усеченных константах скорости соответствуют понятным элементарным процессам. В качестве независимой внутренней еременной, по которой минимизируется функционал, здесь, как и в выражении (22.29), следует использовать не отдельные термодинамические напоры  $\tilde{K}_i$ , а отношения  $\tilde{K}_i / \tilde{K}$ .

Независимые внутренние переменные  $\tilde{K}_i / \tilde{K}$  можно назвать приведенными значениями термодинамических напоров каталитических интермедиатов:

$$\tilde{K}_i / \tilde{K} \equiv \exp\{(\mu_{K_i} - \mu_K) / RT\}.$$

Физический смысл введения приведенных величин термодинамических напоров очень нагляден и соответствует простому сдвигу шкалы диаграмм, отражающих химические потенциалы  $\mu_{K_i}$  каталитических интермедиатов  $K_i$ , на одинаковую величину  $\mu_K$ .

Выражение (22.30) также является положительно определенной величиной и монотонно убывает в ходе спонтанной эволюции каталитической системы. Поэтому наличие функции  $\Phi$  соответствует наличию единственного и при этом устойчивого стационарного состояния системы по интермедиатам.

Интересно, что при достижении системой стационарного состояния значение функции Ляпунова достигает своего минимального значения

$$\Phi = \varepsilon_{\Sigma} (\tilde{R} - \tilde{P})^2,$$

где эффективное значение  $\varepsilon_2$  определяется, как и ранее (см., например, разд. 19.3.2), алгебраической комбинацией только значений усеченных констант скорости.

Таким образом, значение функции  $\Phi$  в стационарном состоянии любой достаточно «простой» каталитической системы (с мономолекулярными либо сводимыми к ним превращениями каталитического комплекса «реагент — активный центр катализатора») соответствует скорости диссипации энергии в электротехническом эквиваленте схемы каталитических превращений, но со «смещенным» электрическим потенциалом на концах эквивалентной схемы (см. разд. 19.3.2). Действительно, вместо электрических потенциалов на концах схемы

$$U_{R+K} = \tilde{R} \cdot \tilde{K} \text{ и } U_{P+K} = \tilde{P} \cdot \tilde{K}$$

надо рассматривать потенциалы

$$U_R = \tilde{R} \text{ и } U_P = \tilde{P}.$$

Вывод о стремлении рассмотренной системы к стационарному состоянию с минимумом функции  $\Phi$ , аналогичной минимуму диссипации энергии, позволяет сделать серьезное заключение: в условиях постоянства концентрации активных центров катализатора и при фиксированных внешних условиях обратимая эволюция каталитической системы к стационарному состоянию во многих случаях должна приводить к минимизации скорости превращений внутри катализируемой брутто-реакции.

Описанный выше алгоритм позволяет найти функции Ляпунова и для несколько более сложных схем каталитических превращений, линейных относительно каталитических интермедиатов, т. е. при отсутствии взаимодействия между различными формами активного центра катализатора. Такие схемы соответствуют каталитическим превращениям на изолированных активных центрах ферментов, невзаимодействующих активных центрах гомогенных катализаторов и на поверхности гетерогенных катализаторов, обеспечивающих катализ по «ударному» механизму Или — Ридила.

Вывод справедлив и для более сложных схем превращений, включающих возможность образования и сосуществования интермедиатов брутто-превращений, выходящих с поверхности катализатора в газовую (жидкую) фазу при условии также отсутствия взаимодействий между различными формами активного центра катализатора.

Отметим, что при этом единственность и устойчивость стационарного состояния катализатора сохраняется и в случае, когда катализируемая стехиометрическая брутто-реакция является автокаталитической по отношению к исходным реагентам и конечным продуктам брутто-превращений, т. е. к внешним параметрам.

### *22.3.2. Устойчивость стационарного состояния катализатора с превращениями, нелинейными относительно каталитических интермедиатов*

Стационарное состояние систем с каталитическими брутто-превращениями, нелинейными по отношению к интермедиатам (т. е. допускающими их взаимодействие, как это предполагается, например, при протекании каталитического процесса по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда), в общем случае может быть и неустойчивым. Анализ условий устойчивости стационарных состояний таких систем вдали от термодинамического равновесия всегда надо рассматривать конкретно, поскольку нелинейность системы является необходимым, но не достаточным условием для неустойчивости стационарного состояния. При этом возможны как ситуации, когда стационарное состояние является устойчивым, так и ситуации, когда стационарное состояние является неустойчивым и может даже эволюционировать с образованием диссипативных структур в объеме системы или на поверхности катализатора. Математический анализ проведения таких каталитических систем, как правило, довольно сложен. Примеры соответствующего анализа можно найти в литературе, предлагаемой для более глубокого изучения вопросов, обсуждаемых в настоящей главе.

Некоторые типичные примеры явлений, наблюдаемых в случае неустойчивости стационарного состояния катализатора, приведены в разделе 22.6.

## **22.4. СОПРЯЖЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ИХ СЕЛЕКТИВНОСТИ**

Реальные каталитические процессы не бывают строго селективными по отношению к целевому продукту превращений. Кроме целевых продуктов каталитических реакций, обычно в большем или меньшем количестве образуются также и побочные (нецелевые) продукты. Образование целевых и побочных продуктов нередко происходит через общие интермедиаты, что позволяет рассматривать целевые и побочные каналы каталитических превращений как термодинамически сопряженные процессы. Наличие такого сопряжения особенно очевидно для каталитических систем, в которых селективность получения целевого продукта требует предотвращения его более глубокого и термодинамически более предпочтительного превращения, например окисления или гидрирования.

**22.4.1. Соотношения Хориути — Борескова — Онзагера  
для параллельных каталитических реакций  
с общими интермедиатами**

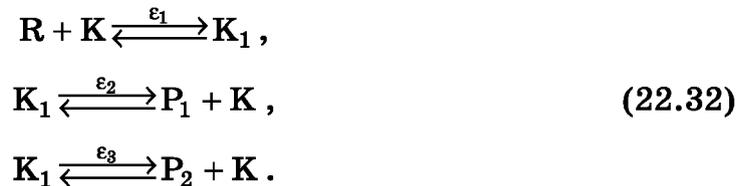
В разделе 20.3.4 было показано, что скорости достаточно простых параллельных некаталитических брутто-реакций, протекающих вдали от равновесия и сопряженных через общие интермедиаты, в стационарном по отношению к этим интермедиатам состоянии связаны между собой соотношениями Хориути — Борескова — Онзагера (20.17) с феноменологическими коэффициентами взаимности  $\Lambda_{ij}$ .

Рассмотрение сопряжения каталитических процессов аналогично анализу сопряжения некаталитических брутто-процессов. При этом следует, однако, учитывать, что в исходной и конечной реакционных группах присутствуют свободные формы активного центра катализатора.

Проиллюстрируем это утверждение, рассмотрев простейший пример из двух параллельных каталитических брутто-реакций  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$ :



где «основной» продукт  $P_1$  и «побочный» продукт  $P_2$  формируются из общего начального реагента  $R$  с протеканием элементарных стадий через общий интермедиат  $K_1$ :



В стационарном по каталитическому интермедиату  $K_1$  режиме

$$\frac{d[K_1]}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{R} \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_1) - \varepsilon_2(\tilde{K}_1 - \tilde{P}_1 \cdot \tilde{K}) - \varepsilon_3(\tilde{K}_1 - \tilde{P}_2 \cdot \tilde{K}) = 0.$$

При этом скорости образования продуктов по заданному маршруту определяются выражением:

$$\begin{aligned} V_{\Sigma 1} &= \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{K}_1 - \tilde{P}_1 \cdot \tilde{K}) = \Lambda_{11} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + \Lambda_{12} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}_2) \\ V_{\Sigma 2} &= \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_3(\tilde{K}_1 - \tilde{P}_1 \cdot \tilde{K}) = \Lambda_{21} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + \Lambda_{22} \tilde{K}(\tilde{R} - \tilde{P}_2). \end{aligned} \quad (22.33)$$

Повторив вычисления, сделанные для схемы (20.11), найдем значения модифицированных коэффициентов взаимности Онзагера  $\Lambda_{ij}$  для рассматриваемого примера\*:

\* Без потери общности результатов анализа во многих случаях величину  $\tilde{K}$  можно включать в коэффициенты  $\Lambda_{ij}$ .

$$\Lambda_{11} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3} > 0, \quad \Lambda_{22} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3} > 0, \quad \Lambda_{12} = \Lambda_{21} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}.$$

При этом значение внутренней переменной  $\tilde{K}$  можно выразить, как и в разделе 22.2, через термодинамический напор свободных активных центров  $\tilde{K}_0$  и степень заполнения активного центра интермедиатом. Поскольку

$$\tilde{K}_1 = \tilde{K}(\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}_1 + \varepsilon_3 \tilde{P}_2) / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3),$$

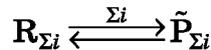
$$\tilde{K} = \frac{\tilde{K}_0}{1 + \frac{\Theta_{K_1}}{\Theta_K}},$$

где

$$\frac{\Theta_{K_1}}{\Theta_K} = \lambda_{K_1} \frac{\varepsilon_1 \tilde{R} + \varepsilon_2 \tilde{P}_1 + \varepsilon_3 \tilde{P}_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3},$$

$$\lambda_{K_1} = \exp\left(\frac{\mu_{K_1}^0 - \mu_K^0}{RT}\right).$$

В общем случае наличия нескольких параллельных каналов  $\Sigma i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) для каталитических брутто-превращений



с линейной относительно каталитических интермедиатов схемой превращений, стационарные скорости  $v_{\Sigma i}$  по каждому из каналов описываются модифицированными уравнениями Хориути — Борескова — Онзагера:

$$V_{\Sigma i} = \frac{d[P_{\Sigma i}]}{dt} = \sum_{j=1}^N \Lambda_{ji} \tilde{K} (\tilde{R}_{\Sigma i} - \tilde{P}_{\Sigma i}) \quad (22.34)$$

(см. разд. 20.3.4), где  $\Lambda_{ii} \geq 0$ , а недиагональные элементы  $\Lambda_{ij}$  и  $\Lambda_{ji}$  вблизи равновесия связаны соотношениями

$$\Lambda_{ij} \tilde{R}_{\Sigma j} \approx \Lambda_{ji} \tilde{R}_{\Sigma i} \quad (22.35)$$

(см. разд. 20.3.6).

Выражения типа (22.34)–(22.35) могут оказаться полезными при по крайней мере предварительном микрокинетическом анализе поведения сложных каталитических систем с заранее неизвестным механизмом. При этом кинетика стационарных брутто-превращений в анализируемой системе определяется только через значения эмпирических коэффициентов  $\Lambda_{ij}$ , в то время как эволюцию системы в заданном направлении определяют знак либо отсутствие тех или иных термодинамических сил  $X_j$ .

Анализ последствий выполнения модифицированных соотношений взаимности Хориути — Борескова — Онзагера (22.34) для скоростей по разным каналам каталитических превращений позволяет сделать несколько важных выводов.

**Вывод 1.** Справедливость общепринятого утверждения о том, что катализатор не смещает установившееся термодинамическое равновесие между исходными реагентами и продуктами каталитического превращения, ограничена системами, находящимися в полном термодинамическом равновесии (т. е. когда  $\tilde{R}_{\Sigma i} = \tilde{R}_{\Sigma j}$  для любых  $i$  и  $j$ ). В системах с «парциальным равновесием» (т. е. при  $\tilde{R}_{\Sigma i} = \tilde{R}_{\Sigma j}$  по выделенным  $i$  и  $j$ ) присутствие катализатора не влияет на парциальное равновесие лишь при условии 100% -й селективности катализатора по отношению к превращению, по которому предполагается наличие данного равновесия. Существенно, что оба случая обычно не реализуются на практике, поскольку типичные катализаторы не являются идеально селективными, и в системах обеспечиваются не полные, а лишь «парциальные» термодинамические равновесия. Обсуждаемое смещение парциального равновесия происходит из-за инициации реальным катализатором побочных каналов превращения.

Данный вывод уточняет применимость общепринятого постулата об отсутствии влияния катализатора на термодинамические равновесия в реакционноспособной системе и является очевидным следствием многочисленности термодинамических сил, действующих в неравновесной системе и вызывающих параллельные реакции.

**Вывод 2.** Для сопряженных каталитических процессов, протекающих на одном активном центре по схемам, линейным относительно интермедиатов, селективность превращения по разным каналам

$$S_{\Sigma i} \equiv \frac{V_{\Sigma i}}{\sum_{j=1}^N V_{\Sigma j}}$$

мало зависит от степени заполнения активного центра интермедиатами. Это является прямым следствием выполнения соотношения (22.34).

**Вывод 3.** Селективностью сопряженных каталитических брутто-превращений в ряде случаев можно управлять, не меняя состав активных центров катализатора, но изменяя химические потенциалы не только исходных реагентов, но и продуктов этих превращений. Более того, в некоторых случаях возможны обращение направления побочной брутто-реакции и даже «утилизация» побочных продуктов с получением целевых продуктов.

Возможность изменять селективность или даже направление побочного каталитического процесса в случаях, когда основная и побочная реакции сопряжены через общий интермедиат, прямо следует из сопоставления стационарных значений химических потенциалов каталити-

ческих интермедиатов и также химических потенциалов основных и побочных продуктов полной каталитической реакции. Существенно, что рассматриваемый феномен имеет «пороговый» характер по отношению к концентрации побочного продукта, т. е. проявляется при концентрациях такого продукта выше строго определенных.

Интерпретация данного явления подробно обсуждена в разделе 20.3.4 для термодинамически сопряженных некаталитических превращений. Для случая каталитических превращений графическая интерпретация обсуждаемого влияния сопряжения через общий каталитический интермедиат представлена на рисунке 22.3. В случае параллельных реакций без общих интермедиатов (рис. 22.3а) обращение протекания реакции получения побочного продукта  $P_2$  происходит при гораздо более жестких условиях на значение химического потенциала  $\mu_{P_2}$ , чем при наличии общего каталитического интермедиата  $K_1$  (рис. 22.3б). Действительно, для обращения направления протекания побочной реакции  $R \rightarrow P_2$  в случае, показанном на рисунке 22.3а, необходимо, чтобы выполнялось неравенство  $\mu_{P_2} > \mu_R$ , в то время как в случае, показанном на рисунке 22.3б, обращение направления реакции получения  $P_2$  происходит при значительно более мягком условии  $\mu_{P_2} > \mu_{K_1} - \mu_K$ , поскольку исходное требование к протеканию реакции превращения  $R$  с необходимостью требует и выполнения условия  $\mu_{K_1} - \mu_K < \mu_R$ .

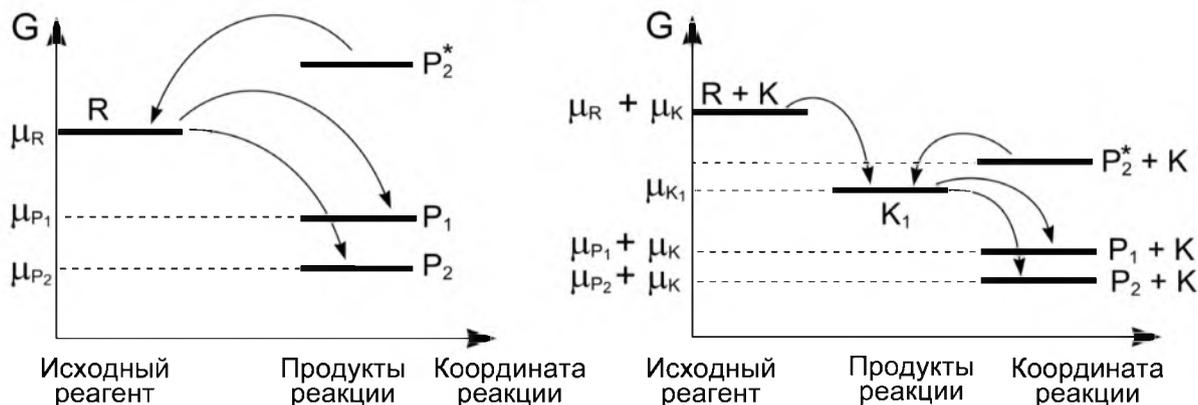


Рис. 22.3

Графическая интерпретация процессов, происходящих в системе с двумя сопряженными каталитическими реакциями, в шкале текущих химических потенциалов в случае: а — отсутствия; б — наличия общего каталитического интермедиата  $K_1$  для получения продуктов  $P_1$  и  $P_2$ . Звездочкой помечены ситуации, когда начинается обращение направления процесса и «побочный» продукт  $P_2$  вовлекается в процессы получения «основного» продукта  $P_1$ .

Важным следствием кинетико-термодинамического анализа сопряженных процессов оказывается возможность получить более корректные, чем это позволяет классический равновесный термодинамический анализ, условия обращения направления протекания некоторых из возможных каналов брутто-превращений и создать новые, в том числе практически важные каталитические системы, даже не обладая наличи-

ем знаний о детальном механизме действия катализаторов. Ниже приведены простые примеры такого анализа процессов закоксовывания катализатора, вовлечения легких молекул (типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и т. д.) в реакции с более тяжелыми углеводородами и др.

#### 22.4.2. Применение уравнений взаимности

*Хориути — Борескова — Онзагера для нахождения условий обращения направления каталитических превращений*

##### Пример 22.4.1. Реакции коксообразования.

Отложение кокса на катализаторе в ходе его функционирования является типичной причиной дезактивации катализаторов и одновременно может быть рассмотрено как проявление неселективности в процессах конверсии различных органических соединений. Поэтому практически важной задачей является нахождение условий, в которых можно в принципе предотвратить образование кокса.

В качестве примера найдем условия отсутствия отложения кокса на катализаторах при углекислотой конверсии метана, описываемой брутто-превращением



Механизм отложения кокса (элементарного углерода) в ходе данного процесса на металлических катализаторах нередко можно описать через систему линейно независимых параллельных реакций:



где С — отлагаемый кокс.

Очевидно, что из трех рассматриваемых брутто-процессов линейно независимыми являются только два. В равновесной системе очевидным условием отсутствия коксоотложения по брутто-реакциям (22.37) и (22.38) является одновременное выполнение двух неравенств:

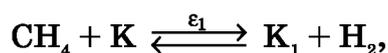
$$\mu_{\text{C}} + 2\mu_{\text{H}_2} > \mu_{\text{CH}_4}, \quad \mu_{\text{C}} + \mu_{\text{CO}_2} > 2\mu_{\text{CO}}, \quad (22.39)$$

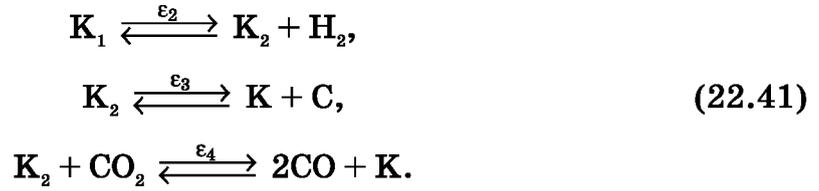
которые эквивалентны выполнению неравенств

$$\tilde{\text{C}} \cdot \widetilde{\text{H}_2^2} \geq \widetilde{\text{CH}_4}, \quad \tilde{\text{C}} \cdot \widetilde{\text{CO}_2} \geq (\widetilde{\text{CO}})^2. \quad (22.40)$$

Покажем, что в условиях протекания основного каталитического брутто-процесса (22.36) условия отсутствия коксоотложения могут отличаться от условий (22.39)–(22.40).

Для проведения конкретного анализа предположим, что более подробная схема процесса коксообразования включает в себя, например, два общих одноуглеродных  $\text{C}_1$ -интермедиата  $\text{K}_1$  и  $\text{K}_2$ :





Здесь под символом С подразумевается кокс в его окончательной конденсированной форме, близкой по термодинамическим свойствам к графиту. Поэтому следует полагать, что  $\mu_C \approx \mu_{\text{граф}} = \text{const}$  и, как следствие, значение

$$\tilde{C} \approx \exp(-\mu_{\text{граф}}^0/RT)$$

также является фиксированным по величине параметром.

Очевидно, что условием отсутствия отложения кокса является потенциально отрицательное значение скорости его образования:

$$V_{\Sigma c} = \frac{d[C]}{dt} < 0.$$

Найдем условия выполнения этого неравенства, выполнив кинетико-термодинамический анализ схемы (22.41) в предположении стационарности по интермедиатам  $K_1$  и  $K_2$ :

$$\frac{d[K_1]}{dt} = \varepsilon_1 (\widetilde{CH}_4 \cdot \tilde{K} - \tilde{K}_1 \cdot \tilde{H}_2) - \varepsilon_2 (\tilde{K}_1 - \tilde{K}_2 \cdot \tilde{H}_2) = 0,$$

$$\frac{d[K_2]}{dt} = \varepsilon_2 (\tilde{K}_1 - \tilde{K}_2 \cdot \tilde{H}_2) - \varepsilon_3 (\tilde{K}_2 - \tilde{K} \cdot \tilde{C}) - \varepsilon_4 (\tilde{K}_2 \cdot \widetilde{CO}_2 - \widetilde{CO}^2 \cdot \tilde{K}) = 0.$$

Отсюда получаем:

$$\begin{aligned}
\tilde{K}_1 &= \tilde{K} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \widetilde{CH}_4 \cdot \tilde{H}_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_4 \tilde{H}_2 \cdot \widetilde{CO}_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{H}_2 \cdot \tilde{C} + \varepsilon_1 \varepsilon_3 \widetilde{CH}_4 + \varepsilon_1 \varepsilon_4 \widetilde{CH}_4 \cdot \widetilde{CO}_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\tilde{H}_2)^2 + (\varepsilon_3 + \varepsilon_4 \widetilde{CO}_2) (\varepsilon_1 \tilde{H}_2 + \varepsilon_2)}; \\
\tilde{K}_2 &= \tilde{K} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \widetilde{CH}_4 + (\varepsilon_3 + \varepsilon_4 \tilde{H}_2 \cdot (\widetilde{CO})^2) (\varepsilon_1 \tilde{H}_2 + \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\tilde{H}_2)^2 + (\varepsilon_3 + \varepsilon_4 \widetilde{CO}_2) (\varepsilon_1 \tilde{H}_2 + \varepsilon_2)}.
\end{aligned}$$

При этом

$$\begin{aligned}
v_{\Sigma c} = \frac{d[C]}{dt} &= \varepsilon_3 (\tilde{K}_2 - \tilde{K} \cdot \tilde{C}) = \frac{\varepsilon_3 \tilde{K}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\tilde{H}_2)^2 + (\varepsilon_3 + \varepsilon_4 \widetilde{CO}_2) (\varepsilon_1 \tilde{H}_2 + \varepsilon_2)} \cdot \\
&\cdot \left\{ \varepsilon_1 \varepsilon_2 (\widetilde{CH}_4 - \tilde{C} \cdot \tilde{H}_2^2) + (\varepsilon_1 \tilde{H}_2 + \varepsilon_2) \varepsilon_4 \left[ (\widetilde{CO})^2 - \widetilde{CO}_2 \cdot \tilde{C} \right] \right\}. \tag{22.42}
\end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, скорость  $v_{\Sigma c}$  определяется термодинамическими движущими силами двух линейно независимых брутто-реакций, в конкретном случае реакций  $\Sigma 2$  и  $\Sigma 3$ .

Из выражения (22.42) следует, что кокс не образуется при условии

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\tilde{C} \cdot \tilde{H}_2^2 - \widetilde{CH}_4) + (\varepsilon_1 \tilde{H}_2 + \varepsilon_2) \varepsilon_4 \left[ \tilde{C} \cdot \widetilde{CO}_2 - (\widetilde{CO})^2 \right] > 0.$$

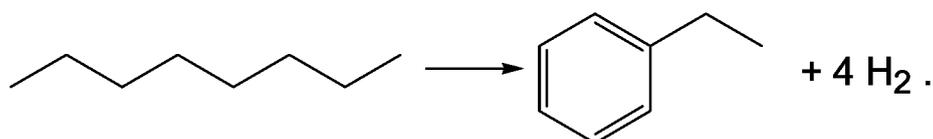
Видно, что полученное условие отсутствия коксообразования в ходе протекания целевого брутто-превращения (22.36) значительно отличается от необходимости одновременного выполнения более жесткой системы сразу двух неравенств (22.39) или (22.40).

**Пример 22.4.2.** Каталитические реакции прямого встраивания метана и малых алканов в более длинные линейные алканы. Процессы «Биформинг» и «Бициклар»

В последние годы были разработаны и в ряде случаев доведены до уровня промышленного использования некоторые каталитические процессы, активно использующие возможность термодинамического сопряжения параллельных каналов каталитических реакций. Наиболее показательны здесь считавшиеся ранее невозможными каталитические процессы прямого встраивания легчайшего из углеводородов — метана в более длинные углеводороды.

Основой разработки таких процессов явились общеизвестные данные о том, что во многих процессах переработки нефти или ее фракций кроме целевых продуктов за счет протекания нежелательных процессов крекинга (расщепления) углеводородов в качестве побочного продукта образуется метан. Это означает, что существуют общие интермедиаты процессов образования метана и процессов получения целевых продуктов нефтепереработки. Таким образом, можно пытаться сохранить протекание превращений по основному (сопрягающему) каналу целевых превращений углеводородов и одновременно обратить направление превращений по каналу образования метана, что приведет к прямому встраиванию метана в более длинные углеводороды. Существенно при этом, что детального знания механизмов протекающих каталитических превращений для нахождения условий возможность протекания желаемых превращений не требуется. Однако требуется знание условий, когда возникают термодинамические силы, способствующие такому встраиванию метана.

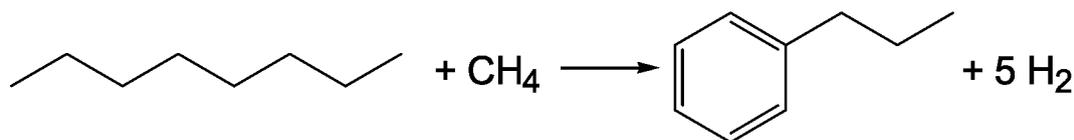
Так, например, одним из наиболее распространенных процессов нефтепереработки является процесс **риформинга** прямогонных бензиновых фракций, направленный на повышение октанового числа бензинов. Это достигается, прежде всего, за счет дегидроциклизации линейных парафинов  $C_{6+}$  при температурах  $\sim 450^\circ C$  на платиносодержащих катализаторах по реакциям типа:



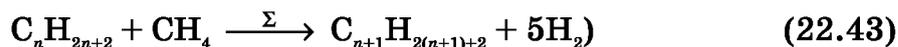
В обычных условиях проведения риформинга эта целевая реакция сопровождается нежелательными процессами крекинга (расщепления

углеродной цепочки в исходной молекуле) с образованием метана и легких алканов  $C_2-C_4$ .

Было предположено, что указанная реакция дегидроциклизации линейных парафинов  $C_{5+}$  может быть сопряжена, например, с метанированием линейных алканов:



(в общем виде:



или встраиванием в линейный алкан другого легкого алкана, например бутана, по уравнению:



Поскольку все упомянутые брутто-превращения типа (22.43) и (22.44) являются эндотермическими с  $\Delta_r H^\circ > 0$ , но протекают с большим увеличением числа молекул, то есть идут с увеличением энтропии,  $\Delta_r S^\circ > 0$  (см. таблицу 22.1), то существует температура сдвига равновесия этих брутто-превращений:

$$T^* \approx \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \approx (630 \div 790) K \sim (400 \div 500)^\circ C,$$

выше которой  $\Delta_r G^\circ < 0$  и, таким образом, равновесие процессов (22.43) и (22.44) оказывается сдвинутым вправо за счет возникновения соответствующих движущих сил.

Таблица 22.1

Термодинамические параметры некоторых реакций совместной дегидроциклизации легких и длинных линейных алканов

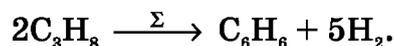
	Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$ кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^\circ$ кДж/моль	$T^*$ , К
1	$n-C_5H_{12} + CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 5H_2$	304,2	386,0	790
2	$n-C_6H_{14} + CH_4 \rightarrow C_6H_5CH_3 + 5H_2$	291,6	401,6	730
3	$n-C_6H_{14} + C_3H_8 \rightarrow C_6H_5C_3H_7(\text{кумол}) + 5H_2$	275,6	439,1	630

Поэтому в традиционном процессе риформинга бензиновых фракций при температурах выше найденных  $T^*$  легко возбудить и движущие силы, обеспечивающие прямое встраивание легких углеводородов, включая метан, в тяжелые углеводороды. Примечательно, что в этом же температурном диапазоне протекает и основной сопрягающий процесс риформинга. Используя обсуждаемый принцип возбуждения необходимых движущих сил, Институт катализа СО РАН и его бывший Омский филиал, а ныне Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, разработали процесс «Биформинг». Процесс ориентирован на утилизацию малоиспользуемых «нефтезаводских» газов — легких углеводородов  $C_1-C_4$ ,

образующихся в различных процессах нефтепереработки (например крекинга, риформинга и т. д.) и доведен до промышленной реализации с использованием стандартных платиновых катализаторов риформинга. Для создания необходимых термодинамических движущих сил, обеспечивающих обращение нежелательной побочной реакции крекинга тяжелых углеводородов на легкие алканы и метан включительно через стандартный реактор риформинга бензиновых фракций, был осуществлен рецикл нефтезаводских газов при повышенном давлении. Крупномасштабные испытания процесса «Биформинг» подтвердили дееспособность обсуждаемой идеи прямого встраивания легких углеводородов в тяжелые. При этом было получено увеличение выхода высокооктановых бензинов на 3–4,5% без дополнительного расхода нефтяного сырья при мощности единичных реакторов риформинга порядка 70–100 тыс. т в год.

Идеи, заложенные в процесс «Биформинг», оказалось возможным реализовать и для еще более актуального для России процесса — прямой со-ароматизации метана с легкими алканами типа  $C_2-C_4$ , являющимися типичными и пока малоутилизуемыми (вследствие трудностей транспортировки) компонентами попутных газов нефтедобычи или компонентами так называемого «жирного» природного газа.

Действительно, в настоящее время хорошо известны процессы «ароматизации»  $C_2-C_4$ -алканов на цинк-замещенных цеолитах типа Zn-ZSM-5 и т. п., также при температурах 450–520°C. Примером такой реакции «ароматизации» является реакция



Очень существенно, что процессы «ароматизации», как и процессы риформинга бензиновых фракций, сопровождаются побочными процессами частичного крекинга легких алканов до метана.

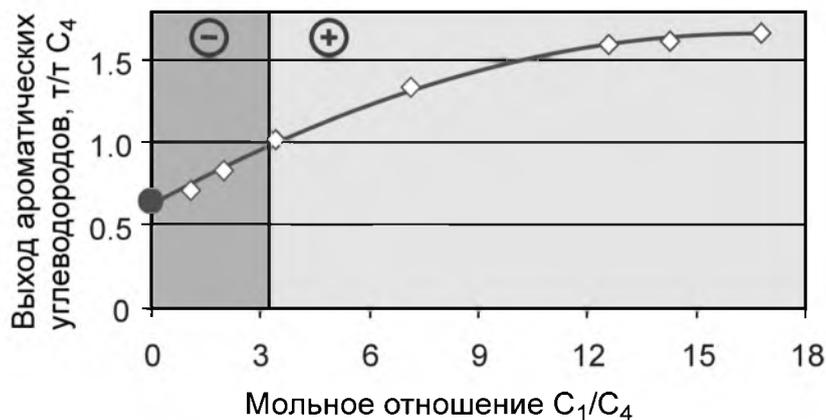


Рис. 22.4

Зависимость скорости образования (зона помечена знаком «-») — поглощения (зона, помеченная знаком «+») метана от концентрации (давления) метана в ходе со-ароматизации парциального метана и пропана на цеолитах Zn-ZSM-5 при температуре 400°C (по работе [7])

В то же время термодинамические данные, представленные в таблице 22.2, говорят о том, что при температурах 830–940 К (~550–650°C) при повышении давления метана в ходе стандартной ароматизации C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-алканов возникают движущие силы для встраивания метана в ароматические углеводороды по реакции типа:

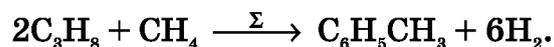


Таблица 22.2

Термодинамические параметры некоторых реакций ароматизации легких алканов (по [3])

№	Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^0$ кДж/моль	T*, К
1	$6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$	532,0	326,3	1630
2	$2\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 5\text{H}_2$	290,6	382,0	760
3	$2 \text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 5\text{H}_2$	278,6	279,7	800
4	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 5\text{H}_2$	278,6	393,4	710
5	$3\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 5\text{H}_2$	336,9	363,9	930
6	$\text{CH}_4 + 2\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 6\text{H}_2$	332,6	377,8	880
7	$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 6\text{H}_2$	279,0	264,1	1060
8	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2$	346,3	366,7	940
9	$\text{CH}_4 + 3\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + 10\text{H}_2$	537,4	644,9	830

Прямые эксперименты по со-ароматизации метана и C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-алканов на стандартных катализаторах ароматизации C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> Zn–ZSM-5 подтвердили этот вывод, обнаружив, как и ожидалось, «пороговый» характер явления обращения направления процесса образования — поглощения метана (см. рис. 22.4).

Зафиксированная при этом доля углерода метанового происхождения в жидкой фракции со-ароматизации достигла 70% по весу. Наличие прямого встраивания метана в ароматические углеводороды в обсуждаемых процессах позже было доказано и прямыми изотопными методами с использованием метана, меченого изотопами <sup>13</sup>C [4].

Процессы сопряженной со-ароматизации метана с алканами C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> протекают в намного более мягких условиях, чем труднореализуемый процесс прямой ароматизации метана в бензол (сравните, например, значения T\* для реакции 1 и реакций 6–9 в таблице 22.2.). Это свидетельствует о безусловной практической перспективности процессов обсуждаемой со-ароматизации, получивших условное наименование «Бициклар».

### 22.4.3. Использование уравнений Хориути — Борескова — Онзагера для приближенного описания кинетики сложных каталитических превращений

Феноменологические уравнения Хориути — Борескова — Онзагера в ряде случаев позволяют сделать первое приближение для описания ки-

нетики каталитических превращений в системах, характеризующихся наличием многих параллельных каналов превращений.

Рассмотрим возможное применение этих уравнений на примере процесса алкилирования бензола этиленом.

Целевой процесс алкилирования бензола (Б) этиленом (Э) с целью получения этилбензола (ЭБ)



на цеолитных катализаторах сопровождается получением нежелательного побочного продукта — диэтилбензола (ДЭБ), появление которого вызвано «переалкилированием» целевого продукта:



В промышленности для удаления нежелательного ДЭБ и повышения результирующей эффективности переработки бензола в целевой продукт ЭБ применяют специальный процесс «трансалкилирования»:



который проводят в отдельном реакторе с использованием катализатора и условий, практически идентичных используемым для проведения целевой реакции.

Покажем, что наличие термодинамического сопряжения целевого и нежелательного побочного каналов превращений позволяет, в принципе, проводить целевой процесс со 100% -й селективностью превращения бензола в этилбензол при условии добавления в исходную реакционную смесь определенного количества нежелательного продукта ДЭБ.

Действительно, рассмотрим первый и второй брутто-процессы алкилирования (22.45) и (22.46) как термодинамически сопряженные (третий брутто-процесс (22.47) является линейно зависимым по отношению к первым двум).

В такой ситуации кинетические уравнения получения этилбензола и диэтилбензола можно записать в виде соотношений Хориути — Борескова — Онзагера:

$$\begin{aligned} v_{\Sigma_1} &= \frac{d[\text{ЭБ}]}{dt} = \Lambda_{11} (\tilde{\text{Б}} \cdot \tilde{\text{Э}} - \widetilde{\text{ЭБ}}) + \Lambda_{12} (\widetilde{\text{ЭБ}} \cdot \tilde{\text{Э}} - \widetilde{\text{ДЭБ}}), \\ v_{\Sigma_2} &= \frac{d[\text{ДЭБ}]}{dt} = \Lambda_{21} (\tilde{\text{Б}} \cdot \tilde{\text{Э}} - \widetilde{\text{ЭБ}}) + \Lambda_{22} (\widetilde{\text{ЭБ}} \cdot \tilde{\text{Э}} - \widetilde{\text{ДЭБ}}), \end{aligned}$$

где, согласно (22.35),

$$\Lambda_{12} \widetilde{\text{ЭБ}} \cdot \tilde{\text{Э}} = \Lambda_{21} \tilde{\text{Б}} \cdot \tilde{\text{Э}}.$$

Данные соотношения можно использовать в качестве первого приближения для расчета, например, кинетики превращения этилена и бензола при проведении процесса в трубчатом реакторе идеального вытеснения. Для этого можно использовать приведенные выше кинетические уравнения в обычной «классической» форме с использованием концен-

траций «внешних» реагентов Б, Э, ЭБ и ДЭБ, а не их термодинамических напоров, и констант равновесия для обсуждаемых брутто-процессов:

$$\frac{d[\text{ЭБ}]}{dt} = \Lambda'_{11} \left( [\text{Б}] \cdot [\text{Э}] - \frac{[\text{ЭБ}]}{K_{p1}} \right) - \Lambda'_{12} \cdot \left( [\text{ЭБ}] \cdot [\text{Э}] - \frac{[\text{ДЭБ}]}{K_{p2}} \right),$$

$$\frac{d[\text{ДЭБ}]}{dt} = -\Lambda'_{12} \frac{[\text{ЭБ}]}{[\text{Б}]} \left( [\text{Б}] \cdot [\text{Э}] - \frac{[\text{ЭБ}]}{K_{p1}} \right) + \Lambda'_{22} \cdot \left( [\text{ЭБ}] \cdot [\text{Э}] - \frac{[\text{ДЭБ}]}{K_{p2}} \right).$$

В полученной системе уравнений имеется три феноменологических коэффициента  $\Lambda'_{ij}$ .

На рисунке 22.5 показаны результаты типичных расчетов эволюции реакционной смеси при ее протекании в реакторе идеального вытеснения, сделанных с учетом вышеуказанных соотношений и необходимых уравнений массобаланса и с использованием известных из литературы значений  $K_{pi}$  для температуры 210°C.

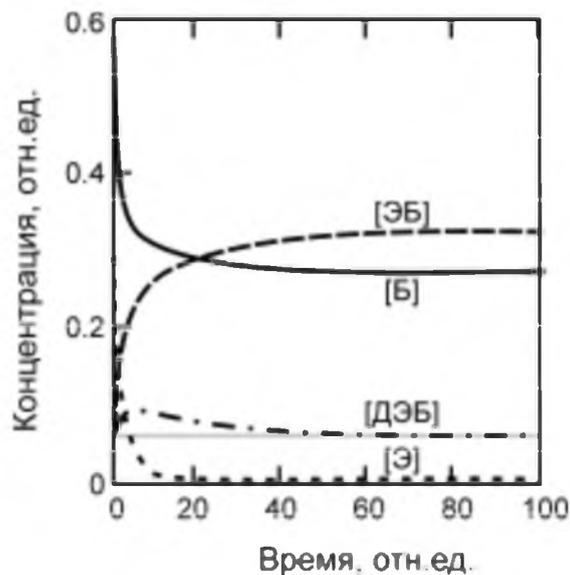


Рис. 22.5

*Результаты типичного расчета изменения стационарной концентрации компонентов реакции алкилирования бензола (Б) этиленом (Э) в проточном реакторе идеального вытеснения, проведенные для температуры 210°C с учетом уравнений взаимности Хорриути — Борескова — Онзагера в целях оптимизации состава исходной реакционной смеси. Видно, что при избранном составе исходной реакционной смеси концентрация диэтилбензола (ДЭБ) на выходе из реактора равна концентрации ДЭБ на входе реактора. Это соответствует 100%-й селективности процесса алкилирования в отношении целевого продукта этилбензола (ЭБ)*

Видно, что эволюция во времени концентраций исходных продуктов, в число которых входит и ДЭБ, может действительно приводить в конце концов к ситуации, когда концентрация ДЭБ на входе оказывается равной концентрации ДЭБ на выходе из реактора. Это эквивалентно тому, что процесс при избранном составе исходной реакционной смеси происходит со 100%-й селективностью расходования исходных реагентов —

бензола и этилена — на получение ЭБ (см. рис. 22.5) даже без применения отдельного реактора трансалкилирования.

#### 22.4.4. Выводы

Каталитические брутто-превращения, осуществляемые на одном и том же катализаторе, обычно сопряжены через общие интермедиаты, что позволяет во многих случаях активно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов для управления селективностью превращений, не меняя химический состав катализатора.

Существенно, что приемы такого управления базируются на изменении термодинамических движущих сил для каталитических брутто-превращений и поэтому обычно не требуют детального знания о механизмах самих каталитических процессов.

### 22.5. ОСОБЕННОСТИ УСТОЙЧИВЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Явление катализа основано на возможности образования умеренно прочных промежуточных соединений активного вещества катализатора с реагентами катализируемой реакции. Вследствие этого состояние активного вещества катализатора неизбежно контролируется взаимодействиями с реакционной средой и при функционировании катализатора претерпевает определенные изменения. Для гетерогенных катализаторов такие изменения обычно называют **реконструкцией** поверхности катализатора, которая может быть значительной. Например, гладкая поверхность благородных металлов под воздействием больших давлений СО может «фасетироваться», образуя достаточно регулярную поверхность шероховатость надмолекулярного размера. Для медьсодержащих оксидных катализаторов в присутствии водорода известны случаи обратимой миграции ионов меди из объема оксидной фазы с образованием эпитаксиальных наночастиц металлических меди на поверхности, и т. д.

Функциональный результат такой неизбежной адаптации катализатора к реакционной среде был сформулирован Г. К. Боресковым в 1947 г. в виде особого правила, согласно которому в стационарных условиях удельная каталитическая активность, УКА, гетерогенного катализатора (т. е. скорость каталитической реакции, отнесенная к единице доступной поверхности каталитически активной фазы) является для заданной температуры и состава реакционной среды величиной примерно постоянной и зависящей только от химического состава активной фазы. В настоящее время вместо величины УКА при знании общего числа активных центров обычно используют прямо пропорциональную ей величину частоты оборотов активного центра катализатора, *TOF*. Очевидно, что правило Борескова сохраняет свою силу и в отношении величины *TOF*.

С точки зрения термодинамики неравновесных процессов существенно, что обычно катализатор функционирует при больших значениях сродства для катализируемого брутто-процесса ( $A_{\Sigma} > RT$ ), т. е. вдали от термодинамического равновесия. Поэтому ниже будут отмечены некоторые проявления не только **равновесной реконструкции катализатора**, к числу которых относятся отмеченные выше примеры «фасетирования» поверхности и миграции ионов меди, но и отмеченные **примеры сопряженности процессов** с участием вещества катализатора и сопрягающей катализируемой реакции.

Наиболее ярко и легко наблюдается неравновесная реконструкция катализаторов, которая проявляется при неустойчивости стационарных состояний катализатора вдали от термодинамического равновесия. Это обусловлено, как указывалось в главе 21, возможностью возникновения легко распознаваемых временных и пространственно-временных диссипативных структур и явлений типа осцилляции скорости химических реакций и возникновения химических волн в объеме системы или на поверхности катализатора. Примеры таких структур приведены ниже, в разделе 22.6.

Тем не менее, в условиях существенной удаленности от термодинамического равновесия стационарное состояние катализатора способно оставаться и устойчивым. Это присуще, например, всем каталитическим процессам, для которых существуют знакопостоянные функции Ляпунова для анализируемого процесса (см. разд. 22.3).

Экспериментально регистрируемые проявления неравновесности устойчивого стационарного состояния катализатора обычно менее ярки, чем проявления неустойчивых состояний с образованием диссипативных структур. Наиболее известны такие проявления неравновесности устойчивых стационарных состояний в гомогенных каталитических системах, что выражается в существенном отличии стационарных концентраций интермедиатов каталитических реакций в ходе каталитического процесса от таковых в равновесной системе.

В более общем случае, в том числе в гетерогенных системах, наиболее типичными проявлениями неравновесности устойчивого стационарного состояния катализатора являются:

а) отличие температуры активного компонента функционирующего катализатора от температур инертного носителя катализатора и/или окружающей реакционноспособной среды;

б) существенное уменьшение стационарного значения химического потенциала (концентрации) наиболее активных свободных форм реакционного центра катализатора (за счет вовлечения в превращения промежуточных комплексов «реагент — реакционный центр») по сравнению с их химическим потенциалом (концентрацией) в условиях термодинамического равновесия реакционной среды;

в) «неравновесная» обратимая реконструкция поверхности или объема активного компонента катализатора;

г) изменение температуры фазовых переходов активного компонента катализатора по сравнению с температурой соответствующих переходов в термодинамически равновесных условиях, т. е. смещения положения кривых сосуществования различных фаз активного компонента катализатора по сравнению с равновесными  $p$ - $T$ -диаграммами, включая возможность изменения агрегатного состояния активного компонента;

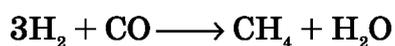
д) возможность возникновения метастабильных состояний активного вещества катализатора, в том числе в виде пространственных диссипативных структур, на поверхности или в объеме активного компонента катализатора.

Некоторые конкретные примеры таких проявлений неравновесности описаны ниже.

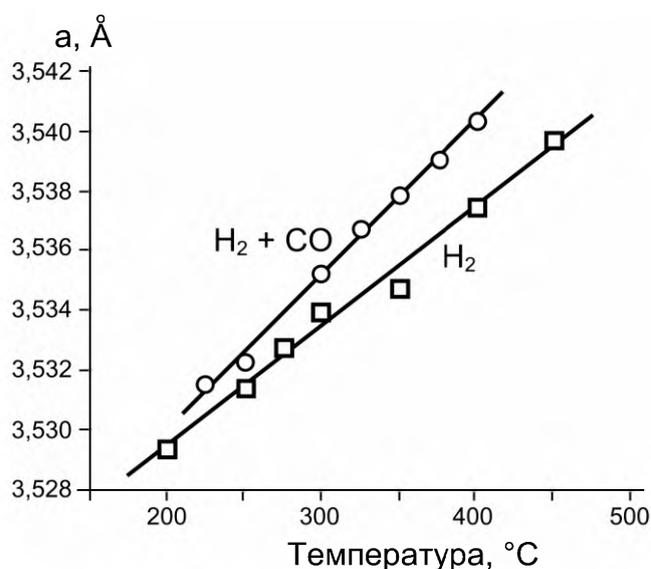
### 22.5.1. Температура активного компонента функционирующего катализатора

Наиболее характерным примером неравновесности гетерогенного катализатора является существенное отличие реальной температуры активного компонента функционирующего катализатора от температуры окружающей среды или объема гранулы катализатора. Для экзотермических каталитических процессов это отличие возникает за счет конечной скорости теплообмена активного компонента, на котором выделяется основное количество теплоты катализируемой реакции, с окружающей средой.

Действительно, в результате протекания экзотермического брутто-процесса на активном компоненте происходит взаимодействие потоков выделяемой теплоты  $J_q$  и превращаемого вещества (реагентов)  $J_c$ . При стационарных потоках  $J_c$  это вызывает ненулевое значение  $J_q$ , т. е. появление термодинамической силы для отвода выделяемой теплоты от активного компонента, например, в гранулу катализатора и затем в окружающую среду. В результате возникает градиент температуры между активным компонентом, химически неактивным носителем катализатора и окружающей средой. Для сильно экзотермических реакций и высокодисперсных частиц активного компонента данное отличие можно зафиксировать экспериментально, например, по «аномально» большому увеличению параметра кристаллографической решетки активного компонента катализатора в момент протекания реакции по сравнению с термически-индуцированным увеличением в реакционно-инертной среде. На рисунке 22.6 представлены экспериментальные данные для высокоэкзотермической ( $\Delta_r H_{298}^0 = -206$  кДж/моль) реакции метанирования синтез-газа



на катализаторе Ni/SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 22.6**

*Температурная зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  наночастиц Ni в катализаторе Ni/SiO<sub>2</sub> в среде одного газа H<sub>2</sub> и в реакционной смеси H<sub>2</sub> + CO. По шкале абсцисс приведена температура гранул катализатора, измеряемая термопарой (по работе [5])*

Видно, что параметр кристаллической решетки функционирующего активного компонента катализатора соответствует температуре, на десятки градусов превышающей температуру, измеряемую термопарой внутри гранулы катализатора.

### *22.5.2. Стационарное состояние твердой фазы активного компонента катализатора в условиях контакта с реакционноспособным флуидом неравновесного состава и постоянства состава фаз*

Фазовое состояние частиц активного компонента катализатора обычно контролирует свойства находящихся на их поверхности активных центров и поэтому имеет ключевое значение для гетерогенного катализа. Выявление конкретной природы этого состояния в момент функционирования катализатора всегда является очень трудоемкой как экспериментальной, так и, тем более, теоретической задачей вследствие возможности сильного влияния реакционной среды на катализатор.

Действительно, для многофазной системы с заданным числом реакционноспособных компонентов в условиях термодинамического равновесия состояние твердой фазы находят обычно путем построения фазовых диаграмм и использования правила фаз Гиббса, определяющего число термодинамических степеней свободы в термодинамически равновесной системе (см. разд. 9.2). Для гетерогенного катализа особый интерес представляют системы со «вполне подвижными» (по Д. С. Коржин-

скому\*) компонентами, способными мигрировать между фазой твердого активного компонента катализатора и реакционной средой — подвижным флуидом (жидкой или газообразной фазой), окружающим катализатор. Такими активными компонентами катализатора являются, например, оксиды, карбиды, халькогениды и галогениды многих металлов, в качестве подвижных компонентов которых можно рассматривать соответственно кислород, углерод, серу и галогены. В условиях равновесия состояние этих твердых фаз является функцией равновесного состава и других физико-химических параметров флуида, который находится в контакте с твердой фазой и способен принимать или связывать немалые количества компонентов этой фазы. Фазовая диаграмма таких систем во многих случаях может быть найдена путем использования стандартных термодинамических таблиц для участников превращений.

В случае протекания каталитической реакции принципиальным для системы условием является неравновесность химического состава флуида, окружающего катализатор. Аналогичная ситуация типична и для многих геохимических систем, в которых твердые породы взаимодействуют с заполняющим породы реакционноспособным флуидом неравновесного состава. Отсутствие равновесия в таких многокомпонентных системах нередко исключает возможность построения традиционной фазовой диаграммы состояния активного компонента катализатора или вмещающей породы и использования правила фаз Гиббса и, как следствие, делать аргументированные выводы относительно конкретного состояния твердой фазы даже при известном составе, температуре и общем давлении флуида. В то же время недавние прямые *in situ* эксперименты для целого ряда металлических катализаторов, функционирующих, например, в реакциях окисления легких алканов, зафиксировали возможность скачкообразных обратимых изменений фазового состояния активного компонента, сходных с фазовыми переходами в равновесных системах и связанных с переходом компонента из оксидной в металлическую форму и обратно при очень незначительном изменении состава реакционной среды. Существенно, что такие изменения сопровождаются и кардинальным изменением каталитических свойств системы.

Попытаемся описать стационарное фазовое состояние активного компонента катализатора на примере идеальных систем, не допускающих образования фаз переменного состава за счет образования твердых растворов подвижного компонента и т. п. В качестве объекта конкретного анализа можно выбрать фазовое состояние достаточно простой системы с так называемым «лабильным» каталитически активным компонентом — платиной, которая, как известно, легко вступает в обратимую реакцию окисления с образованием оксида



\* Дмитрий Сергеевич Коржинский, 1899–1985, — академик АН СССР, крупнейший советский геолог и геохимик, специалист в области петрографии, геохимии и геологии рудных месторождений, один из основоположников физической геохимии.

т. е. способна обмениваться с окружающей средой кислородом. Саму платину следует считать неподвижным (по Коржинскому — «инертным») компонентом.

В ситуации, когда давление кислорода является «внешним» параметром, число  $K$  независимых химических компонентов в данной системе равно 2 и, вследствие наличия в системе трех фаз, согласно правилу фаз Гиббса данная система обладает в равновесии только одной термодинамической степенью свободы  $C$ :  $C = 2 + K - 3 = 1$ .<sup>\*</sup> Это означает, что при заданных давлении кислорода  $p_{O_2}$  и температуре  $T$  твердая фаза может находиться только в состоянии либо Pt, либо PtO<sub>2</sub>. Кривую сосуществования двух твердых фаз, делящую на фазовой диаграмме  $p_{O_2} \leftrightarrow T$  области разных фазовых состояний системы в условиях равновесия, находят из условия равновесия гетерогенной реакции  $\Sigma 1$ :

$$A_{r\Sigma 1} \equiv -\Delta_r G_{r\Sigma 1} = \mu_{PtO_2} - (\mu_{Pt} + \mu_{O_2}) = 0, \quad (22.49)$$

где  $A_{r\Sigma 1}$  — текущее термодинамическое сродство стехиометрического превращения  $\Sigma 1$ ,  $\Delta_r G_{r\Sigma 1}$  — изменение потенциала Гиббса при протекании реакции (22.48), а символом  $\mu_i$  обозначены химические потенциалы компонентов  $i$  — участников превращения  $\Sigma 1$ . При небольших общих давлениях для газообразных компонентов можно полагать  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$ , а для твердых —  $\mu_i = \mu_i^\circ$ , где  $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$ ,  $\mu_i^\circ$  — стандартный химический потенциал соответствующего компонента. Поэтому в этих условиях равенство (22.49) эквивалентно равенству

$$\mu_{Pt}^\circ + \mu_{O_2}^\circ + RT \ln p_{O_2} = \mu_{PtO_2}^\circ, \quad (22.50)$$

позволяющему легко найти кривую сосуществования двух твердых фаз в упомянутых выше координатах. При этом очевидно, что вне кривой сосуществования фаз, т. е., например, при  $A_{r\Sigma 1} > 0$ , равновесное состояние твердой фазы соответствует металлической платине, а при  $A_{r\Sigma 1} < 0$  — ее оксиду.

На рисунке 22.7а представлена соответствующая диаграмма в координатах  $T \leftrightarrow p_{O_2}$ , рассчитанная в упрощенном варианте по данным таблицы 22.3. Как следует из таблицы 22.3, реакция  $\Sigma 1$  является эндотермической ( $\Delta_r H_{298, \Sigma 1}^\circ = +134$  кДж/моль) и сопровождается увеличением энтропии ( $\Delta_r S_{298, \Sigma 1}^\circ = +177,7$  Дж/моль·К). Поэтому, вопреки обыденному мнению об инертности платины в кислородной атмосфере, в области температур, представляющих интерес для катализа ( $T \leq 500-1000$  К), равновесным состоянием твердой платиносодержащей фазы должен быть ее оксид даже при очень малых парциальных давлениях кислорода.

<sup>\*</sup> Настоящее рассмотрение дается в упрощенном варианте и не рассматривает возможность пространственной анизотропии давления и, соответственно, химического потенциала в твердой фазе. Не рассматриваются также возможные смещения кривых равновесия и каталитических свойств при диспергировании вещества до нанометровых размеров.

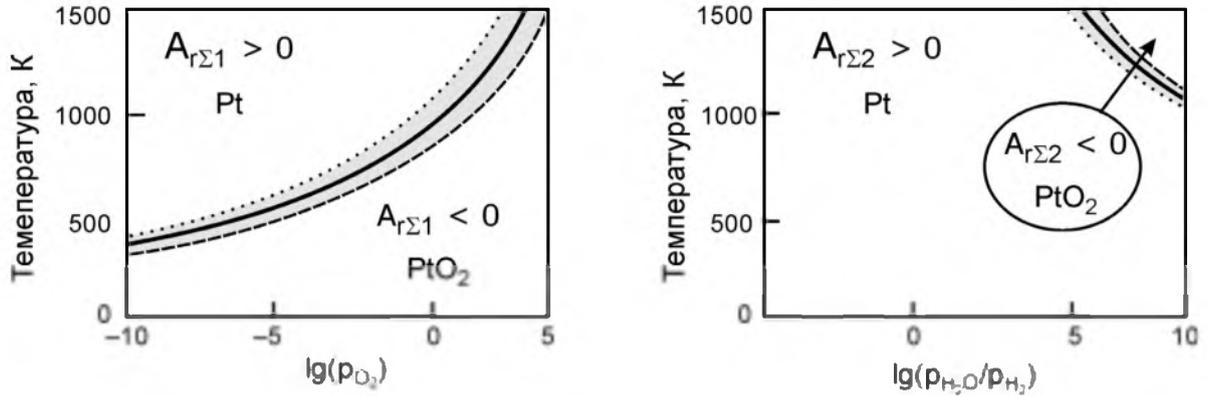


Рис. 22.7

Упрощенные фазовые диаграммы для грунто-превращений  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$  (а и б, соответственно). Жирные сплошные кривые — расчет по данным таблицы 22.3 без учета реальных теплоемкостей взаимодействующих соединений. Заливкой выделены зоны, которые соответствуют условию  $|A_{r\Sigma}| < RT$ , т. е. близости систем к термодинамическому равновесию обсуждаемых грунто-превращений. Светлые области вокруг выделенных зон соответствуют удаленности соответствующих превращений от термодинамического равновесия и, как следствие, их кинетической необратимости (по [6])

Таблица 22.3

Термодинамические параметры веществ, задействованных в грунто-превращениях (22.48) и (22.51)

Соединение	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
Pt (тв)	0	41,6
PtO <sub>2</sub> (тв)	-134	69,1
H <sub>2</sub> (г)	0	130,7
O <sub>2</sub> (г)	0	205,2
H <sub>2</sub> O (г)	-241,8	188,8

В ситуации, когда фаза PtO<sub>2</sub> находится в среде, содержащей молекулярный водород, возможно инициированное водородом восстановление оксида Pt до металла по реакции:



При рассмотрении парциальных давлений газообразных компонентов в качестве независимых термодинамических параметров число термодинамических степеней свободы  $C$  для равновесного состояния этой системы оказывается равным двум, а кривая равновесного сосуществования твердых фаз для этого процесса находится из условия

$$A_{r\Sigma 2} \equiv -\Delta_r G_{r\Sigma 2} = (\mu_{\text{PtO}_2} + 2\mu_{\text{H}_2}) - (\mu_{\text{Pt}} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,$$

где приняты обозначения, сходные с вышеприведенными.

В условиях небольших общих давлений последнее равенство можно представить в виде:

$$\mu_{\text{PtO}_2}^0 + 2(\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{Pt}}^0 + 2(\mu_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (22.52)$$

Очевидно, что соответствующая фазовая диаграмма должна быть построена в координатах  $T \leftrightarrow (p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})$  (см. рис. 22.7б), т. е. она качественно не совместима с фазовой диаграммой на рисунке 22.7а. При этом при  $A_{\Sigma_2} > 0$  равновесное состояние твердой фазы также соответствует металлической платине, а при  $A_{\Sigma_2} < 0$  — ее оксиду. В отличие от реакции  $\Sigma_1$ , реакция  $\Sigma_2$  является сильно экзотермической ( $\Delta_r H_{298, \Sigma_2}^0 = -350$  кДж/моль), но тоже сопровождается увеличением энтропии

$$(\Delta_r S_{298, \Sigma_2}^0 = +88,7 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}).$$

Вследствие этого в области типичных для катализа условий ( $T < 1000$  К,  $\lg(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) < 5$ ) равновесным состоянием платиносодержащей фазы должна быть металлическая платина.

Как результат, фазовые диаграммы на рисунке 22.7 не позволяют в общем случае сделать заключение о том, в каком именно конкретном состоянии находится твердая платиносодержащая фаза, если в газовой фазе  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  присутствуют одновременно.

Конечно, в газовой фазе возможно протекание катализируемого платиной превращения



при достижении равновесия по которому устанавливается определенное соотношение парциальных давлений (концентраций) вовлеченных в брутто-превращение  $\Sigma_3$  субстанций. Однако это соотношение не соответствует соотношению парциальных давлений в исходно неравновесной, по условию задачи, газовой фазе.

Таким образом, вопрос о реальном состоянии твердой платиносодержащей фазы при ее нахождении в газовой среде, одновременно содержащей  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в неравновесных концентрациях, необходимо решать с помощью приемов, отличных от приемов равновесной термодинамики.

Вполне обоснованным подходом к решению данной проблемы является совместный кинетико-термодинамический анализ, позволяющий анализировать состояние неравновесных химически реакционноспособных систем путем выявления термодинамических движущих сил превращений и корректно отображать по крайней мере направление физико-химических превращений даже без знания их детального механизма.

Действительно, при однонаправленности термодинамических сил для превращений  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$ , то есть в случае одновременно выполнения неравенств  $A_{\Sigma_1} > 0$  и  $A_{\Sigma_2} > 0$  или, напротив,  $A_{\Sigma_1} < 0$  и  $A_{\Sigma_2} < 0$ , вопросов относительно стационарного фазового состояния активного компонента не возникает. В первом случае это будет металлическая платина, а во втором — оксид платины, поскольку в первом случае все термодинамиче-

ские силы направлены на образование металлической платины, а во втором — ее оксида.

Проблема с выявлением состояния платиносодержащей фазы возникает в ситуации, когда термодинамические силы, характеризующие превращения  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$ , действуют в разных направлениях. В нашем конкретном случае типичных для катализа условий наиболее интересна ситуация  $A_{\Sigma 1} < 0$ , но  $A_{\Sigma 2} > 0$ .

Поскольку реакции  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$  являются независимыми стехиометрическими брутто-превращениями на поверхности платиносодержащей фазы, для кинетики накопления металлической платины на поверхности можно использовать кинетическое соотношение Хориути — Борескова:

$$\frac{d[\text{Pt}]}{dt} = \varepsilon_{\Sigma 1}(\widetilde{\text{PtO}_2} - \widetilde{\text{Pt}} \cdot \widetilde{\text{O}_2}) + \varepsilon_{\Sigma 2}(\widetilde{\text{PtO}_2} \cdot \widetilde{\text{H}_2} - \widetilde{\text{Pt}} \cdot \widetilde{\text{H}_2\text{O}^2}). \quad (22.54)$$

Здесь  $\varepsilon_{\Sigma i}$  обозначает эффективную усеченную константу скорости стехиометрического брутто превращения  $\Sigma i$  (т. е. реакций  $\Sigma 1$  или  $\Sigma 2$ ), а символы  $\widetilde{A}$  обозначают, как и ранее, термодинамические напоры компонентов  $A$ .

Для конденсированных фаз Pt и PtO<sub>2</sub> с постоянным составом

$$\widetilde{\text{Pt}} \approx \exp(\mu_{\text{Pt}}^0 / RT), \quad \widetilde{\text{PtO}_2} \approx \exp(\mu_{\text{PtO}_2}^0 / RT).$$

Для газообразных компонентов  $\widetilde{A}_i = p_i \exp(\mu_i^0 / RT)$ .

Существенно, что в (22.54) знак выражений в скобках эквивалентен знаку сродства соответствующего превращения, т. е. направленности действующих термодинамических сил этих превращений. Поэтому в рассматриваемом случае  $A_{\Sigma 1} < 0$  и  $A_{\Sigma 2} > 0$  выполняются неравенства

$$\text{PtO}_2 - \text{Pt} \cdot \text{O}_2 < 0, \quad (22.55)$$

но

$$\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2 - \text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}^2 > 0. \quad (22.56)$$

Видно, что в условиях отсутствия равновесия в газовой фазе направление химических превращений с участием поверхности платиносодержащей фазы определяется общим знаком выражения (22.54). Например, в ситуации  $\frac{d[\text{Pt}]}{dt} > 0$  на поверхности идет накопление металлической фазы, и наоборот. Как следствие, при установившемся неравновесном, но стационарном состоянии системы в случае положительности выражения (22.54) вся платина окажется в металлическом состоянии системы, и наоборот.

Таким образом, для рассматриваемой системы критерием перехода твердой фазы в металлическое состояние является неравенство

$$A_{\text{Pt}} = \varepsilon_{\Sigma 1}(\text{PtO}_2 - \text{Pt} \cdot \text{O}_2) + \varepsilon_{\Sigma 2}(\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2 - \text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}^2) > 0. \quad (22.57)$$

Иными словами, в условиях отсутствия равновесия в фазе флуида, окружающего твердое тело постоянного состава, стационарное фазовое состояние тела определяется не только термодинамическими, но и кине-

тическими параметрами взаимодействия этого тела с компонентами флуида.

Соотношение (22.57) заметно упрощается в ситуации, когда система находится вдали от равновесия стехиометрических брутто-реакций  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$ , что соответствует ситуации  $|A_{r\Sigma i} > RT|$  при одновременном выполнении условий (22.55) и (22.56). Это соответствует нахождению системы на фазовой диаграмме рисунка 22.7а в области гарантированной устойчивости фазы  $PtO_2$ , а на диаграмме рисунка 22.7б — в области устойчивости фазы  $Pt$ .

В условиях удаленности от термодинамического равновесия стехиометрические брутто-превращения являются кинетически необратимыми. Поэтому для установления состояния платиносодержащей фазы вдали от равновесия превращений  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 2$  требуется провести анализ знака более простого, чем (22.57), выражения:

$$\frac{d[Pt]}{dt} = \varepsilon_{\Sigma 2} \widetilde{PtO_2} \cdot \widetilde{H_2^2} - \varepsilon_{\Sigma 1} \widetilde{Pt} \cdot \widetilde{O_2}. \quad (22.58)$$

Учитывая взаимосвязь усеченных и классических констант скорости реакций, получаем:

$$\varepsilon_{\Sigma 1} = \tilde{k}_{\Sigma 1} \exp\left[-(\mu_{Pt}^0 + \mu_{O_2}^0) / RT\right]$$

и

$$\varepsilon_{\Sigma 2} = \tilde{k}_{\Sigma 2} \exp\left[-(\mu_{PtO_2}^0 + 2\mu_{H_2}^0) / RT\right],$$

где  $\tilde{k}_{\Sigma i}$  обозначает эффективную «классическую» константу скорости брутто-процесса  $i$  «слева направо», а  $\tilde{k}_{\Sigma i}$  — «справа налево». Поэтому неравенство (22.58) можно записать в более привычной и очень простой «кинетической» форме:

$$A_{Pt} = \tilde{k}_{\Sigma 2} [PtO_2]_0 \cdot p_{H_2}^0 - \tilde{k}_{\Sigma 1} [Pt]_0 \cdot p_{O_2} > 0, \quad (22.59)$$

где  $[Pt]_0$  и  $[PtO_2]_0$  — мольные поверхностные концентрации  $Pt$  и  $PtO_2$ .

Таким образом, ответ на вопрос о фазовом состоянии твердой платиносодержащей фазы сводится к выяснению вопроса о том, что происходит быстрее при заданных температуре и составе флуида: оксигенация моля поверхности металлической  $Pt$  или же восстановление моля поверхности оксида платины водородом.

В принципе, выражение (22.59) позволяет строить «фазовые диаграммы стационарного состояния», аналогичные «равновесным» фазовым диаграммам типа приведенных на рисунке 22.7. Действительно, если бы  $\varepsilon_{\Sigma 1}$  и  $\varepsilon_{\Sigma 2}$  (или, что то же,  $\tilde{k}_{\Sigma 1}$  и  $\tilde{k}_{\Sigma 2}$ ) были независимыми от парциального давления компонентов в фазе флуида, удобными координатами такой диаграммы были бы  $T \leftrightarrow (p_{O_2} / p_{H_2}^0)$ .

На самом деле ситуация, конечно же, намного сложнее, поскольку константы скорости  $\varepsilon_{\Sigma_i}$  и  $k_{\Sigma_i}$  не являются константами скорости элементарных превращений и могут включать различные скорость-контролирующие параметры, в том числе парциальные давления некоторых из реагентов и продуктов реакции. Более того, возможны и известны случаи катализа окислительно-восстановительных превращений поверхности твердого тела путем, например, спilloвера атомарных водорода и кислорода, получившихся при диссоциации молекул на активных центрах или дефектах поверхности, и т. п.

Аналогично можно найти ожидаемое состояние платиносодержащей фазы при условии  $A_{\Sigma_1} < RT$  и  $A_{\Sigma_2} > RT$ .

К сожалению, в литературе отсутствуют количественные данные о скоростях реакций  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$  для идентичных условий, что не позволяет сделать достаточно аргументированный расчет положения реальной кривой сосуществования рассматриваемых фаз в стационарных условиях в общем или хотя бы каком-либо конкретном случае. Поэтому выражения (22.58)–(22.59) на настоящий момент следует рассматривать как полуквантитативные, отражающие в основном лишь тенденции в изменении состояния платиносодержащей фазы при изменении внешних условий.

Тем не менее, рассмотренный пример показывает, что привлечение методов термодинамики неравновесных процессов позволяет, по крайней мере концептуально, решить вопрос о стационарном состоянии конденсированных фаз в контакте с реакционноспособным флуидом неравновесного состава. Применение получаемых результатов для количественного анализа конкретных систем требует многих уточнений, основными из которых являются уточнения термодинамических характеристик и состава рассматриваемых конденсированных фаз, существенно зависящих, как известно, от степени кристалличности и размера частиц этих фаз, а также значений эффективных констант скорости брутто-процессов, вызывающих изменение состава рассматриваемых конденсированных фаз.

Представленное выше рассмотрение позволяет сделать и некоторые обобщения. Действительно, в стационарных условиях критериями образования и, как следствие, существования определенной твердой фазы являются неравенства типа (22.57). Поэтому если в системе возможно образование  $m$  твердых фаз  $F_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) разного, но постоянного состава с заданным набором и массой (концентрацией) «неподвижных» компонентов, способных за счет одного или нескольких линейно-независимых стехиометрических брутто-процессов обмениваться с флуидом «вполне подвижными» компонентами и осуществлять за счет этого превращения фаз  $F_i \rightleftharpoons F_j$  ( $i, j = 1, 2, \dots, m$ ), число независимых неравенств типа (22.57) окажется равным  $(m - 1)$ . Это число отражает наличие балансовых соотношений для неподвижных компонентов и соответствует числу фаз разного состава, способных сосуществовать в стационарных условиях. Очевидно, что указанное число не изменится и при возможной

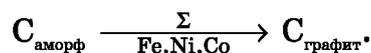
идентичности химического состава некоторых из упомянутых фаз, т. е. ситуации, когда обсуждаемые фазы являются кристаллографическими модификациями одного и того же соединения.

В простейшем случае число линейно-независимых брутто-процессов для превращения  $F_i \rightleftharpoons F_j$  с участием компонентов флюида, влияющих на состав конденсированной фазы, не превышает единицы (таковы, например, процессы образования кристаллогидратов гигроскопических соединений за счет абсорбции воды из реакционной среды и т. п.). При этом знак неравенства типа (22.57) определяется знаком сродства только одного такого брутто-превращения и поэтому может быть найден без учета кинетических особенностей превращения. Именно такой анализ позволяют делать хорошо зарекомендовавшие себя в геохимии фазовые диаграммы Коржинского.

### *22.5.3. Изменение агрегатного состояния активного компонента функционирующего катализатора при растворении в нем подвижного компонента системы без образования фазы постоянного состава*

В случае, когда подвижный компонент способен к образованию в конденсированной фазе раствора переменного состава, совместный кинетико-термодинамический анализ позволяет найти стационарную концентрацию растворенного подвижного компонента в частицах катализатора, что также может существенно влиять на свойства последнего. В настоящем разделе рассмотрены некоторые примеры, связанные с растворением атомов углерода и водорода в металлах VIII группы.

Примером растворения подвижного компонента в твердой фазе без образования фазы постоянного состава и связанного с этим появления устойчивой неравновесности активного компонента катализаторов может служить аномально низкотемпературное плавление металлических частиц, наблюдаемое в ходе катализируемого ими процесса графитизации аморфного углерода (см. рис. 22.8), происходящей по брутто-реакции



Брутто-процесс графитизации аморфного углерода протекает через промежуточное растворение углерода в металлической наночастице катализатора (рис. 22.8б) и характеризуется сродством

$$A_{\Sigma} = -\Delta_r G_{\Sigma} \approx 12 \text{ кДж/моль},$$

что намного превышает значение  $RT$  при температурах ниже 1000 К.

Протекание такого процесса обычно интерпретируют в рамках «механизма карбидного цикла», который для рассматриваемой системы можно отразить упрощенной схемой



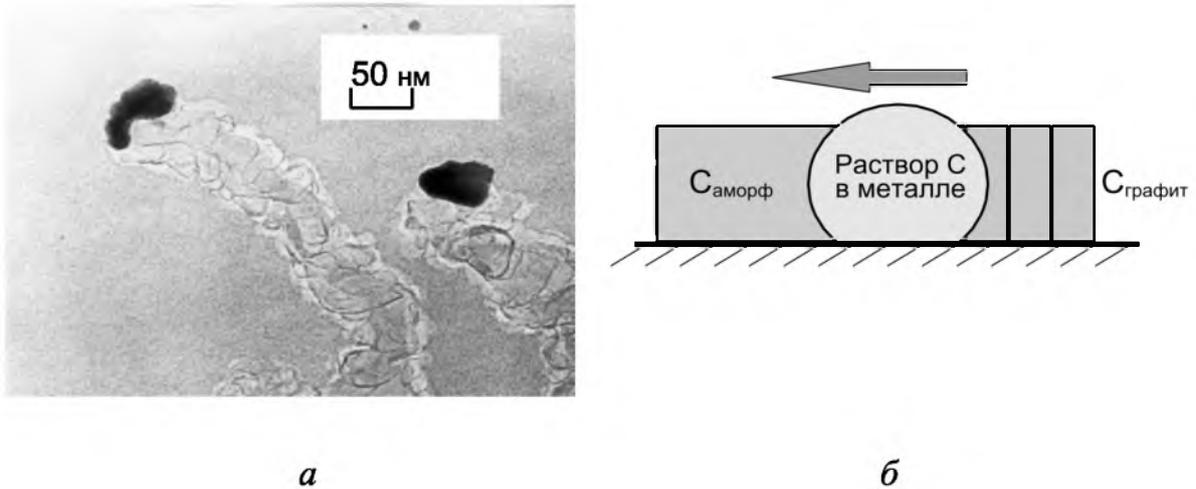


Рис. 22.8

Микрофотография (а) и схема (б) каталитической графитизации аморфного углерода в присутствии наночастицы металла, растворяющей углерод. Стрелка вверху указывает направление движения флуидизированной частицы

где  $C_V$  — растворенный в металле углерод с образованием нестехиометрического карбида и являющийся интермедиатом каталитического брутто-превращения.

В ходе графитизации стационарное значение химического потенциала  $\mu_C$  углерода, растворенного в металле,  $\mu_{C_V}$ , с необходимостью должно подчиняться условию

$$\mu_{\text{ал}} > \mu_{C_V} > \mu_{\text{графит}}$$

(см. рис. 22.9). Поэтому стационарная концентрация углерода в металле оказывается выше концентрации углерода в эвтектическом растворе, характеризующемся равновесием

$$C_{\text{графит}} = C_V.$$

Существенно, что упомянутая эвтектика означает установление термодинамического равновесия раствора именно с графитом, а не более энергонасыщенными формами углерода, например, обсуждаемым аморфным углеродом.

В случае, когда узким горлом процесса каталитической графитизации является стадия образования частичек графита из углерода, растворенного в металле,

$$\mu_{C_V} \approx \mu_{\text{ал}}.$$

Полагая, что раствор углерода в металле близок к идеальному раствору, химический потенциал растворенного углерода можно оценить соотношением

$$\mu_{C_V} \approx \mu_{C_V}^0 + RT \ln x,$$

где  $x$  — мольная доля растворенного углерода в металле. Поэтому

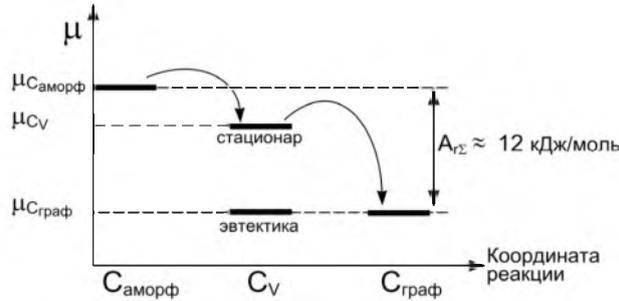


Рис. 22.9

Схема изменения химического потенциала  $\mu$  углерода в ходе каталитической графитизации аморфного углерода в присутствии наночастицы металла, растворяющего углерод (см. рис. 22.8б). Для равновесного состояния значения химического потенциала растворенного углерода определяется равенством  $\mu_{C_{аморф}} > \mu_{C_V} > \mu_{C_{графит}}$

$$\mu_{C_V}^0 \approx \mu_{C_V} - RT \ln x,$$

откуда следует равенство

$$\mu_{C_{граф}} - RT \ln x_{эвт} = \mu_{C_{аморф}} - RT \ln x.$$

Поэтому в случае установления парциального равновесия раствора углерода с аморфным углеродом величину  $x$  можно оценить как

$$x \approx x_{эвт} \cdot \exp(-\Delta_r G_{\Sigma} / RT),$$

что значительно превышает, например, значение  $x_{эвт} = 9,4$  ат.% для равновесия эвтектического раствора никеля с графитом.

Например, при температуре  $T \leq 1000$  К величина

$$\frac{\Delta_r G_{\Sigma}}{RT} \geq \frac{12000}{8,3 \cdot 1000} \approx 1,4.$$

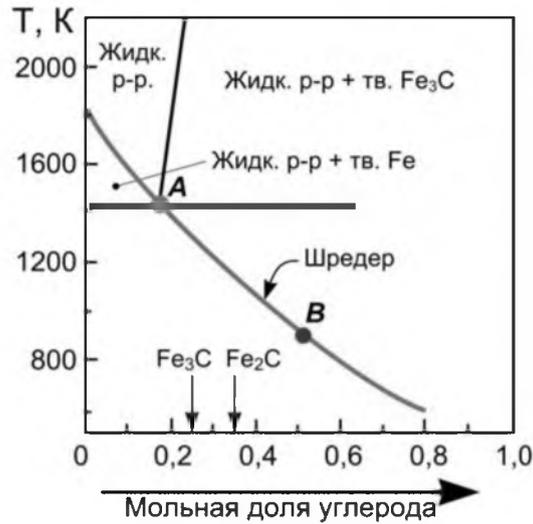
Это соответствует примерно четырехкратному стационарному пересыщению металла углеродом по сравнению с равновесием раствор — графит в точке эвтектики. Оценку температуры плавления такого пересыщенного, но динамически устойчивого раствора можно провести по рассмотренному в разделе 12.8 уравнению Шредера\*:

$$R \ln(1 - x) = \Delta_{пл} H^0 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (22.60)$$

где  $\Delta_{пл} H^0$  и  $T_0$  — энтальпия и температура плавления чистого металла при  $x = 0$ ,  $T$  — температура плавления обсуждаемого раствора ( $\Delta_{пл} H^0$  для Fe, Co и Ni равны 13,8, 15,5 и 17,5 кДж/моль, соответственно). Этот расчет показывает, что температура плавления такого пересыщенного раствора

\* Шредер Иван Федорович (1858–1918) — российский физико-химик, специалист в области растворов. Вывел и экспериментально подтвердил (1890 г.) названное его именем уравнение, связывающее растворимость, температуру плавления и теплоту плавления кристаллических тел.

оказывается на 500–900 К (!) ниже, чем для соответствующих равновесных эвтектик каталитически активных металлов (см. рис. 22.10 и главу 12).

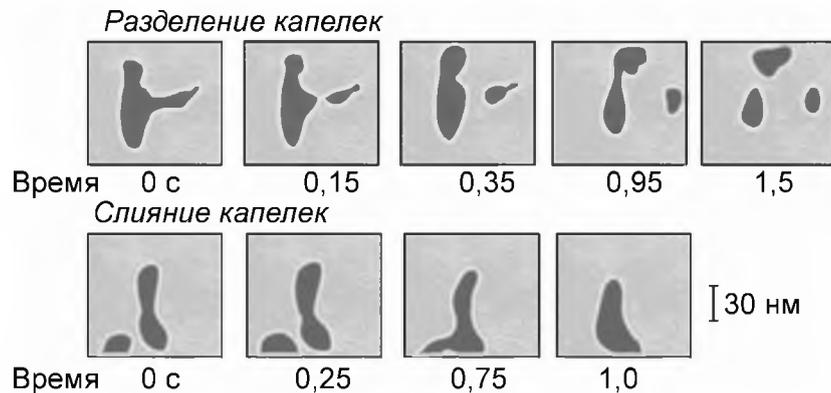


**Рис. 22.10**

Сильно упрощенная диаграмма плавления для системы Fe — C при образовании метастабильной фазы в ходе каталитической графитизации аморфного углерода.  $Fe_3C$  («цементит») и  $Fe_2C$  означают стехиометрические карбиды железа:

A — точка эвтектики ( $T = 1420$  К,  $x = 0,173$ ), B — пересыщенное стационарное состояние (920 К).

Явление anomalно низкотемпературного плавления каталитически активного металла легко регистрируется экспериментально, например, прямыми методами электронной микроскопии *in situ* (рис. 22.11 и табл. 22.4).



**Рис. 22.11**

Электронная микроскопия зафиксированного *in situ* видеофильма о миграции флуидизированных Fe–C-частиц в слое аморфного углерода при 650°C (по работе [7])

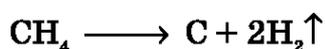
Есть основания полагать, что сходное явление ожижения (флуидизации) наночастиц каталитически активных металлов может происходить и в ряде других каталитических процессов, сопровождающихся образо-

ванием графитизированного углерода. Такими процессами являются, например, каталитический пиролиз метана

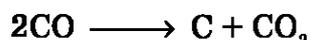
Таблица 22.4

Температуры (°С) плавления чистых металлов и их эвтектических смесей с углеродом, а также температуры плавления стационарных метастабильных состояний катализатора в ходе графитизации аморфного углерода

Металл	Чистый металл	Эвтектическая смесь с углеродом	Стационарное состояние	$\Delta_{\text{э}}H$ , кДж/моль
Fe	1539	1147	640	13,8
Co	1493	1320	600	15,5
Ni	1453	1318	670	17,5



при температурах 800–850 К, а также диспропорционирование монооксида углерода



при температурах ниже 800 К. Вследствие флуидизации активный компонент практически не «отравляется» путем «зачехления» образуемым графитом, в результате чего образуются длинные нитевидные («филаментарные») графитоподобные структуры и даже графитовые «нанотрубки». Подробно практические следствия флуидизации активного компонента рассмотрены в разделе 2.4.

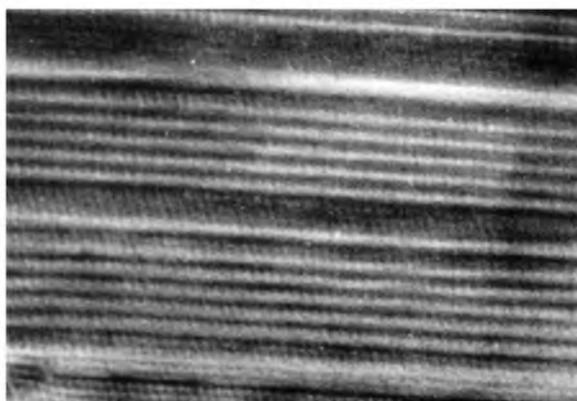


Рис. 22.12

Наблюдение регулярных слоев внутри кобальтовой частицы диаметром более 20 нм после воздействия на нее CO с давлением 1 бар при температуре 700 К. Светлые зоны — тонкие (толщиной около пяти атомов) слои кобальта в гексагональной модификации, темные — тонкие слои кобальта в кубической модификации (по [8])

Для кобальтовых катализаторов диспропорционирования CO после протекания этой реакции регистрируется возникновение внутри активной металлической частицы упорядоченных метастабильных структур, являющихся, вероятно, аналогом пространственных диссипативных структур (рис. 22.12). Эти структуры представляют собой чередование тонких (толщиной около пяти атомов) слоев кобальта различной кри-

сталлографической модификации. Следует отметить, что возникновение таких структур для термодинамически равновесных состояний вещества катализатора противоречит правилу фаз Гиббса для равновесий различных фаз твердого тела, для которых термодинамическая степень свободы равна единице.

## 22.6. ВРЕМЕННЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В разделе 21.5.2 было показано, что образование временных и пространственно-временных диссипативных структур в пространственно-изотропных и изотермических системах может возникать только в случае брутто-превращений, в которых участвует не менее двух интермедиатов, имеются стадии, нелинейные относительно интермедиатов, и хотя бы одна элементарная реакция является кинетически необратимой. Четкие минимально достаточные требования к схеме процесса, в котором возникают временные неустойчивости, пока не сформулированы. Однако практически во всех известных к настоящему времени примерах таких брутто-превращений присутствуют одновременно автокаталитические и так называемые «буферные» стадии. Примеры таких систем рассмотрены в разделе 22.6.1.

Как вполне изотермические обычно можно рассматривать гомогенные каталитические системы.

Одновременно следует отметить, что одним из наиболее интенсивных факторов, вызывающих нелинейность кинетических схем и, как результат, возникновение неустойчивости стационарного состояния, является не обсуждавшаяся выше возможная неизотермичность системы. Такая неизотермичность особенно характерна для гетерогенных каталитических систем, в которых, например, скорость генерации теплоты на активном компоненте катализатора за счет протекания экзотермической брутто-реакции или ее экзотермических стадий может быть не скомпенсирована скоростью отвода теплоты от активного компонента. В разделе 22.6.2 приведены примеры временных диссипативных структур, возникающих за счет неизотермичности системы.

### *22.6.1. Осцилляции и химические волны в гомогенных каталитических системах*

Классическим примером возникновения легко наблюдаемых временных и пространственно-временных диссипативных структур в изотермических гомогенных химических системах является реакция Белоусова\* — Жаботинского\*\*. Реакция была открыта в 1951 г. советским хими-

---

\* Борис Павлович Белоусов (1893–1970) — крупный советский военный химик, открыватель осциллирующей гомогенной каталитической реакции, сопровождающейся периодическим изменением цвета реакционной смеси.

ком Б. П. Белоусовым при исследовании гомогенного окисления лимонной кислоты броматом калия  $\text{KBrO}_3$  в разбавленной серной кислоте в присутствии сульфата церия  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  как катализатора окислительно-восстановительных процессов. Было обнаружено, что при определенных условиях проведения этого процесса в реакционной системе происходят осциллирующие во времени синхронные по объему или части объема изменения химического состава системы. При этом цикл превращения катиона-катализатора заключается в восстановлении ионов церия (4+) до церия (3+) с появлением бромид-аниона



и последующим замыкающим цикл окисления образовавшихся ионов церия (3+) до церия (4+):

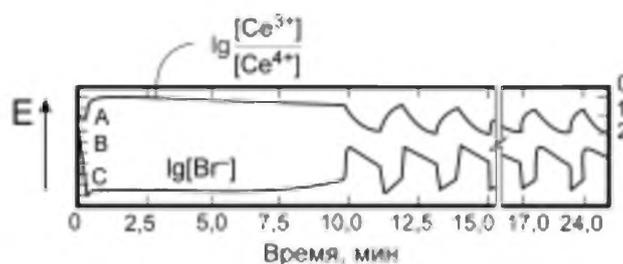


Рис. 22.13

Результаты одного из первых потенциметрических измерений концентраций  $\text{Br}^-$  и отношения концентраций  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  при  $25^\circ\text{C}$  в реакции Белоусова–Жаботинского. Концентрация лимонной кислоты  $0,032\text{ M}$ ,  $[\text{KBrO}_3] = 0,063\text{ M}$ ,  $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]_0 = 0,01\text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,8\text{ M}$  и  $[\text{KBr}] = 1,5 \cdot 10^{-6}\text{ M}$  (по [9])



Рис. 22.14

Горизонтальные зоны в реакции Белоусова–Жаботинского, являющиеся следствием образования пространственно-временных диссипативных структур в реакционной пробирке. Светлые полосы соответствуют стадии образования слабоокрашенных комплексов иона  $\text{Ce}^{4+}$  (по [9])

\*\* Анатолий Маркович Жаботинский (1938–2008) — советский и американский биохимик и физико-химик, в ходе аспирантской работы в 1961 году первым детально исследовавший механизм осциллирующей реакции, открытой Б. П. Белоусовым.

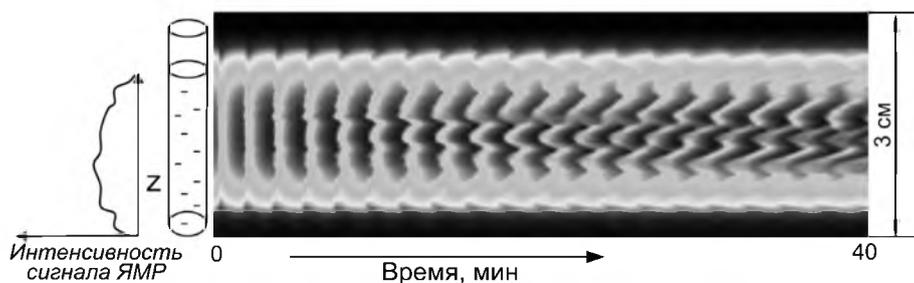


Рис. 22.15

Концентрационные волны, соответствующие изменению степени окисления иона  $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$ , наблюдаемые в цилиндрическом реакторе (см. слева) ЯМР-томографией в реакции Белоусова — Жаботинского. Темные полосы соответствуют более высокой концентрации  $Mn^{2+}$ . Общая концентрация  $Mn = 0,006 M$  (по работе [10])

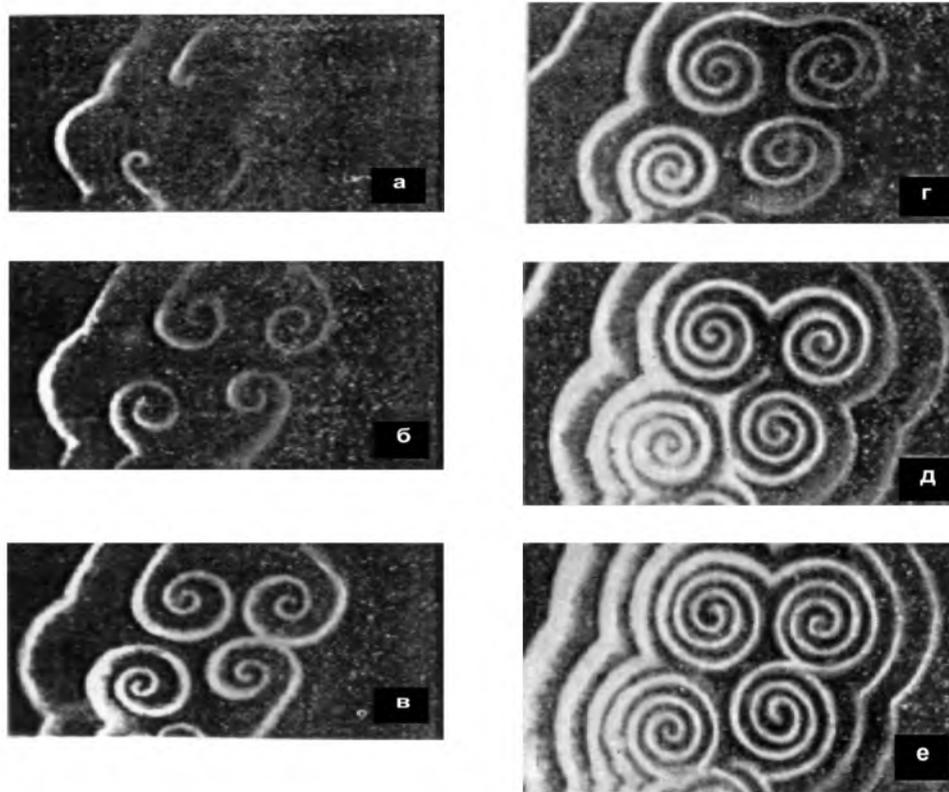


Рис. 22.16

Спиральные волны, наблюдаемые при протекании реакции Белоусова — Жаботинского в чашке Петри. Кадры а–е сняты в последовательные моменты времени (по [9])

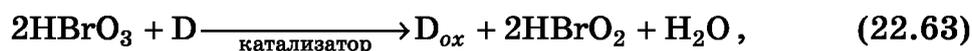
В (22.61)  $f \leq 1$  — формальный стехиометрический коэффициент.

Впервые осцилляции химического состава смеси были зарегистрированы как периодическое изменение цвета раствора, сопровождающее упомянутые синхронизированные во времени изменения степени окисления гомогенного катализатора. Кроме изменения цвета, осцилляции концентраций различных форм катализатора в реакциях типа Белоусова — Жаботинского регистрируются также путем потенциометрических измерений, ЯМР-спектроскопии и т. п. (рис. 22.13–22.16). Как и следо-

вало ожидать, осцилляции наблюдаются в процессе циклических каталитических превращений, сопряженных к основной катализируемой реакции — реакции окисления лимонной кислоты.

Вследствие принципиальной новизны полученного результата исследования Б. П. Белоусова своевременно не были поняты. Так, его статьи не принимались к опубликованию редакциями двух ведущих отечественных научных журналов ни в 1951-м, ни позже, в 1957 г., «ввиду теоретической невозможности» описываемых в ней осциллирующих реакций [11]. Исследования Б. П. Белоусова были продолжены и детально развиты А. М. Жаботинским. В 1980 г. группе авторов — Б. П. Белоусову (посмертно) и А. М. Жаботинскому с сотрудниками — была присуждена высшая научная награда СССР — Ленинская премия «за открытие нового класса автоволновых и автоколебательных процессов». Исследованный ими тип реакций в мировой научной литературе получил название реакций Белоусова — Жаботинского (*BZ-reactions*).

Формально реакции Белоусова — Жаботинского описываются простой брутто-реакцией гомогенного каталитического восстановления бромноватой кислоты  $\text{HBrO}_3$  до бромистой кислоты  $\text{HBrO}_2$  органическим восстановителем D:



где  $\text{D}_{\text{ox}}$  — окисленная форма D.

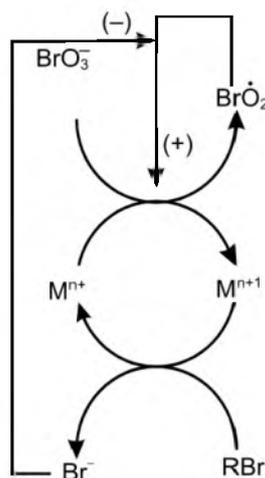
В системах, в которых возникает осцилляция концентрации разных форм катализатора, в качестве органического восстановителя D выступают различные легко бромлирующиеся органические соединения типа лимонной  $((\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})-\text{COOH})$  и малоновой  $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH})$  кислот, ацетилацетона  $(\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)$  и т. п. Общая формула этих соединений содержит способную к бромированию группу  $-\text{CH}_2-$  в составе молекулы  $\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{R}_2$ , где  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  — органические радикалы довольно разнообразного состава. В конечной форме окисленной  $\text{D}_{\text{ox}}$  группа  $-\text{CH}_2-$  окисляется с образованием карбонильной группы  $-\text{CO}-$ . В качестве гомогенного катализатора, вызывающего осциллирующие реакции, можно использовать способные иметь разные степени окисления водорастворимые ионы церия  $\text{Ce}^{3+/4+}$ , марганца  $\text{Mn}^{2+/3+}$ , а также фенантролинового и аналогичных комплексов железа  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+/3+}$  и других переходных металлов.

В сложной схеме превращений, имеющих место в реакции Белоусова — Жаботинского, реакция (22.63) оказывается автокаталитической относительно одного из продуктов восстановления аниона бромноватой кислоты  $\text{BrO}_3^-$ , этот продукт —  $\text{BrO}_2^-$  — ускоряет протекание самой реакции (см. ниже). Свободный ион  $\text{Br}^-$ , появляющийся в нестехиометрических количествах в реакции (22.61), действует как сильный ингибитор реакции (22.62). Поэтому вначале протекает только реакция (22.61), до тех пор, пока все ионы  $\text{Ce}^{4+}$  не превратятся в  $\text{Ce}^{3+}$ . Затем начинается самоускоряющаяся реакция (22.62), практически все ионы  $\text{Ce}^{3+}$  превращаются в  $\text{Ce}^{4+}$ , и процесс начинается сначала. В результате система переходит

в состояние, для которого характерно **периодическое** изменение цвета раствора от бесцветного (избыток  $\text{Ce}^{3+}$ ) к желтому (избыток  $\text{Ce}^{4+}$ ) и обратно. В первых изученных системах осцилляции окраски происходили с периодом около 4 мин. Осцилляции продолжаются до тех пор, пока не израсходованы основные реагенты — окисляемое органическое соединение и бромат-анион, т. е. пока система находится вдали от термодинамического равновесия и существует движущая сила для протекания общего сопряженного процесса.

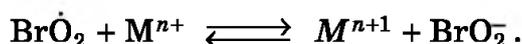
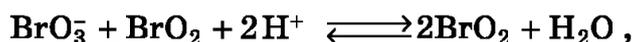
Принятые ныне схемы основных элементарных превращений в ходе реакции Белоусова — Жаботинского содержат от 9 до почти 80 различных стадий (см., например, [12, 13]).

Достаточно наглядно причину неустойчивости стационарного состояния реакции Белоусова — Жаботинского можно проиллюстрировать простой схемой основных превращений в системе:

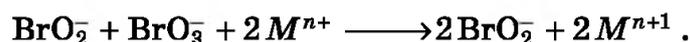


В этой схеме выделяются следующие стадии:

1) автоускорение образования бромат-анионов, помеченное как (+) и сопряженное с окислением восстановленных ионов катализатора  $\text{M}^{n+}$ :



Формально эта последовательность реакций соответствует образованию бромистой кислоты путем автокатализа:

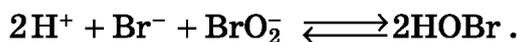


Как показано ранее в разделе 21.3 на примере автокаталитической реакции



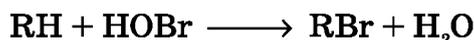
При достаточно большом удалении этой стадии от равновесия автокаталитическая схема может вызывать неустойчивость стационарного состояния системы;

2) ингибирование автокаталитической стадии, помеченное как (-), за счет реакции

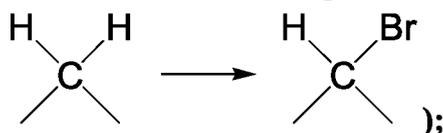


Эта реакция снижает концентрацию автокатализатора  $\text{BrO}_2^-$  и тем самым устраняет условия возникновения неустойчивости системы;

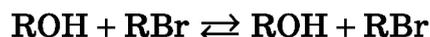
3) бромирование субстрата-восстановителя  $\text{RH}$  образовавшимся  $\text{HOBr}$ :



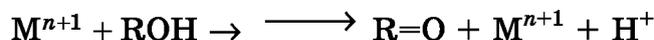
(эта реакция — бромирование группы  $-\text{CH}_2-$ :



4) восстановление окисленной формы иона катализатора  $\text{M}^{n+1}$  до  $\text{M}^{n+}$  бромированным субстратом и образование ингибитора  $\text{Br}^-$ :



(эта реакция — превращение  $\begin{array}{ccc} & \text{OH} & \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ & & \end{array} + \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{Br} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ & & \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{ccc} \text{OH} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ & & \end{array} + \begin{array}{ccc} & & \text{Br} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ & & \end{array} ),$



(последняя реакция — превращение  $\begin{array}{ccc} & \text{OH} & \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ & & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ & \parallel & \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ & & \end{array} ).$

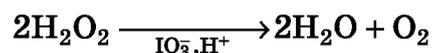
Очевидно, что изменения в степени окисления каталитических интермедиатов — ионов  $\text{M}^{n+}$  и  $\text{M}^{n+1}$  — сопрягаются основной реакцией восстановления бромноватой кислоты. Поэтому в силу неустойчивости стационарного состояния для стадии автоускорения 1 и наличия большого числа интермедиатов при некоторых соотношениях между концентрациями реагентов даже в исходно гомогенной системе могут возникать осцилляции концентраций различных по степеням окисления форм катализатора, что легко детектируется визуально или специальной техникой (см. рис. 22.13–22.16). При этом глубина изменения степени окисления иона катализатора может достигать 90% и более.

Наблюдаемые осцилляции концентраций различных форм катализатора в реакции Белоусова — Жаботинского в гомогенных растворах являются примером временных диссипативных структур. В негомогенной системе (например, при проведении реакции в мелком бюксе или внутри влажной фильтровальной бумаги) могут возникать движущиеся «химические» волны, что соответствует появлению пространственно-временных диссипативных структур (см. рис. 22.14–22.16). Иногда эти структуры могут иметь вид кольцевых и спиральных волн (см. рис.

22.16). Возникновение таких структур в нелинейных химических реакциях связано с локальными флуктуациями концентраций реагентов и их диффузией; при этом наблюдение за процессом в фиксированной в пространстве малой части системы обнаружило бы просто осциллирующую во времени систему.

Наиболее простые и при этом вполне корректно описывающие особенности реакции Белоусова — Жаботинского формальные математические модели включают в схему превращений реакции-триггеры (см. раздел 21.5.1).

К настоящему времени известно достаточно много типов осциллирующих каталитических реакций, наблюдаемых в гомогенных средах. Одна из них — реакция Брэя\* — Либафского\*\* — была открыта еще в 1921 г. Реакция представляет собой разложение пероксида водорода



в присутствии гомогенного катализатора — анионов  $\text{IO}_3^-$ . В ходе реакции этот катализатор может участвовать в большом количестве промежуточных превращений, образуя различные формы каталитических интермедиатов, например  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HIO}_2$ ,  $\text{I}_2\text{O}$ ,  $\text{HIO}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}$ . Разнообразие промежуточных форм катализатора, характеризующихся разными степенями окисления иода, способствует развитию сильных нелинейностей процесса и, таким образом, возникновению осцилляций концентрации этих форм, легко детектируемых, например, методами электрохимии. Меньшая известность реакции Брэя — Либафского по сравнению с реакциями типа Белоусова — Жаботинского связана с невозможностью визуального наблюдения осцилляций из-за отсутствия заметной окраски промежуточных форм катализатора.

Есть сведения о наблюдениях осциллирующих каталитических реакций еще в XIX веке, например, «ритмически-периодического пульсирующего» каталитического разложения пероксида водорода на ртути [14].

Следует отметить, что многие математические модели, описывающие сложные превращения, не опираются на сопрягающие брутто-процессы и поэтому нередко не выявляют параметры, определяющие термодинамические движущие силы в реагирующей системе. Последний недостаток, как указывалось выше, характерен для многих формальных кинетических схем, используемых для анализа методами классической химической кинетики.

\* *Вильям Кроуэлл Брей (William Crowell Brey) (1879–1946)* — известный американский и канадский физико-химик, описавший в 1921 году гомогенную осциллирующую каталитическую реакцию, названную затем его именем и именем его аспиранта Либафского.

\*\* *Герман А. Либафский (Herman A. Liebhafsky)* — американский физико-химик. Будучи аспирантом В. К. Брэя, изучал гомогенную осциллирующую каталитическую реакцию, названную реакцией Брэя — Либафского.

### 22.6.2. Осцилляция скорости каталитических реакций на гетерогенных катализаторах и химические волны на поверхности катализатора

Возможность возникновения изотермических осцилляций в скорости реакций существует не только для гомогенных, но и для многих гетерогенных каталитических реакций. Впервые осциллирующие гетерогенные реакции были описаны в 1970–72 гг. немецкими специалистами в области химической инженерии [14, 16]. Практически одновременно (в 1973 г.) и независимо осцилляцию скорости каталитического окисления СО кислородом на Ni наблюдали и в Институте катализа Сибирского отделения АН СССР [17].

В настоящее время описано уже более сотни осциллирующих гетерогенных каталитических процессов, протекающих как в изотермических, так и в неизотермических условиях (см., например, [18]). Наиболее изученными примерами являются реакции окисления  $H_2$  и СО кислородом на нанесенных платиновых металлах, а также индивидуальных кристаллографических гранях монокристаллов этих же металлов (рис. 22.17).

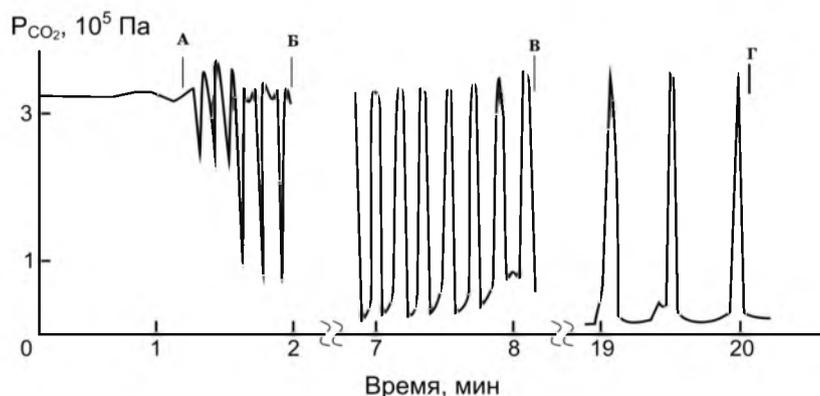
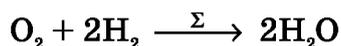


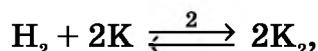
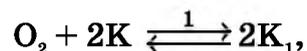
Рис.22.17

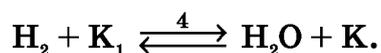
*Изотермические автоосцилляции скорости реакции  $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$  на монокристалле Pt(100), сопровождающиеся реконструкцией поверхности монокристалла и вследствие этого изменением режима осцилляций. Температура 450 К, давление СО  $4,5 \cdot 10^{-3}$  Па, давление кислорода  $1,7 \cdot 10^{-2}$  Па (по работе [19])*

Полагают, что, например, окисление водорода на платиновых металлах по брутто-реакции



осуществляется по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда с участием кислорода и водорода, хемосорбированных как в молекулярной, так и в атомарной формах. Одна из самых упрощенных схем этого процесса представлена ниже:





Здесь символами  $K_1$  и  $K_2$  обозначены поверхностные каталитические интермедиаты — хемосорбированные атомы кислорода и водорода, соответственно, а символом  $K$  — свободная форма активного центра катализатора.

Анализ нелинейных кинетических схем, подобных приведенной (см. также разд. 22.2.3), объясняет многие критические явления, в том числе множественность стационарных состояний, наблюдаемых, например, при проведении реакции на никеле и платине, а также возникновение при определенных соотношениях давлений реагентов осциллирующих режимов протекания реакции. Существенно однако, что анализ приведенной схемы в предположении об идеальной адсорбции на однородной поверхности не выявляет осциллирующие во времени решения. Поэтому для объяснения возникновения осциллирующего режима к схеме (22.64) оказалось необходимым вводить дополнительные предположения. Одним из вариантов таких дополнительных предположений было, в частности, предположение о том, что в приведенной схеме энергии активации (и, таким образом, скорости реакций) обеих элементарных стадий с образованием воды зависят от покрытия поверхности катализатора адсорбированными атомами кислорода за счет латеральных взаимодействий интермедиатов.

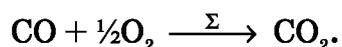
Отметим, что включение в рассмотрение латеральных взаимодействий молекул адсорбата эквивалентно признанию термодинамической неидеальности адсорбции каталитических интермедиатов и, естественно, усилению нелинейности схемы превращений. При этом решение системы кинетических уравнений общей схемы в определенном интервале параметров действительно приводит к автоколебаниям.

Возможны и другие качественные объяснения причин возникновения обсуждаемых осцилляций. Так, в той же схеме (22.64) можно сохранить представления об идеальности адсорбции однородности поверхности, но добавить «буферную» стадию диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода



с образованием инертного интермедиата  $K_3$ , который не участвует в стадиях 3 и 4 образования воды. Анализ получаемой при этом совокупности кинетических уравнений при определенных значениях параметров также приводит к возможности возникновения автоколебаний поверхностных концентраций интермедиатов процесса, а значит, и общей скорости гетерогенно-каталитической реакции образования воды.

Сходные рассуждения используют и для объяснения наблюдаемых осцилляций при гетерогенно-каталитическом окислении CO по брутто-реакции



При этом обычно предполагают, что окисление CO осуществляется в основном также по схеме Ленгмюра — Хиншельвуда, т. е. через взаимодействие адсорбированных интермедиатов. Однако и здесь для получения условий возникновения осцилляций необходимо делать дополнительные предположения о возможности существования «буферных» стадий процесса, замедляющих возможность вступления в реакцию определенных форм интермедиатов. Кроме того, рассматривают возможность и определенной реконструкции поверхности катализатора.

Причину синхронизации осцилляций в скорости реакций, происходящих на различных микроскопических активных центрах или гранях микрокристаллов, в наблюдаемые макроскопические осцилляции общей скорости процесса пытаются объяснить через важную роль диффузии вещества компонентов газовой фазы по поверхности и т. п.

Для многих катализаторов, способных вызывать осцилляции в скорости катализируемых реакций, зарегистрированы также поверхностные «химические» волны, т. е. «организованное» движение фронтов участков поверхности, заполненных молекулами разных адсорбатов (рис. 22.18). В образование химических волн оказываются вовлеченными процессы диффузии, имеющие пространственную ориентацию. Химические волны на поверхности катализаторов являются примером возникновения пространственно-временных диссипативных структур и могут наблюдаться как на «мезоскопическом» (с характерными размерами в несколько микрон — рисунок 22.19), так и на атомно-молекулярном (с характерными размерами в единицы нанометров — рисунок 22.20) уровнях.

Наблюдение и исследование подобных изотермических диссипативных структур на поверхности гетерогенных катализаторов было признано принципиально важным достижением современной физической химии, а автор и инициатор первых работ в этом направлении Г. Эртли\* был удостоен в 2007 году Нобелевской премии по химии.

Следует отметить, что описанные выше гетерогенные каталитические реакции являются сильно экзотермическими. Поэтому во многих экспериментах по наблюдению осцилляции скорости этих реакций процессы могли сопровождаться и существенной осцилляцией температуры активного компонента катализатора, которую иногда регистрировали и экспериментально. Безусловно, температурная зависимость констант скорости элементарных химических реакций эквивалентна возникновению еще большей нелинейности в обсуждаемых схемах превращений.

---

\* Герхард Эртли (Gerhard Ertl) (родился в 1936 году) — выдающийся немецкий физико-химик, лауреат Нобелевской премии 2007 года по химии «за исследование химических процессов на твердых поверхностях». В 2011 году избран иностранным членом Российской академии наук

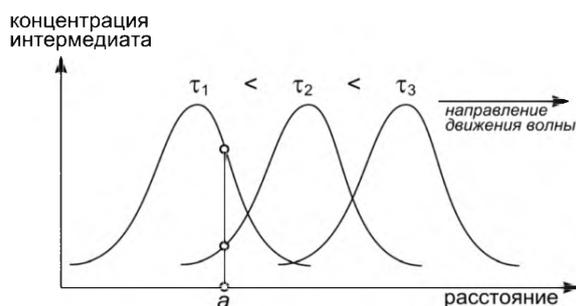


Рис. 22.18

Схема изотермической «химической волны». Изображенные профили отображают концентрации конкретного каталитического интермедиата в последовательные моменты времени  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ . При наблюдении за системой в фиксированной точке пространства а пробегание химической волны через эту точку соответствует простой осцилляции концентрации интермедиата

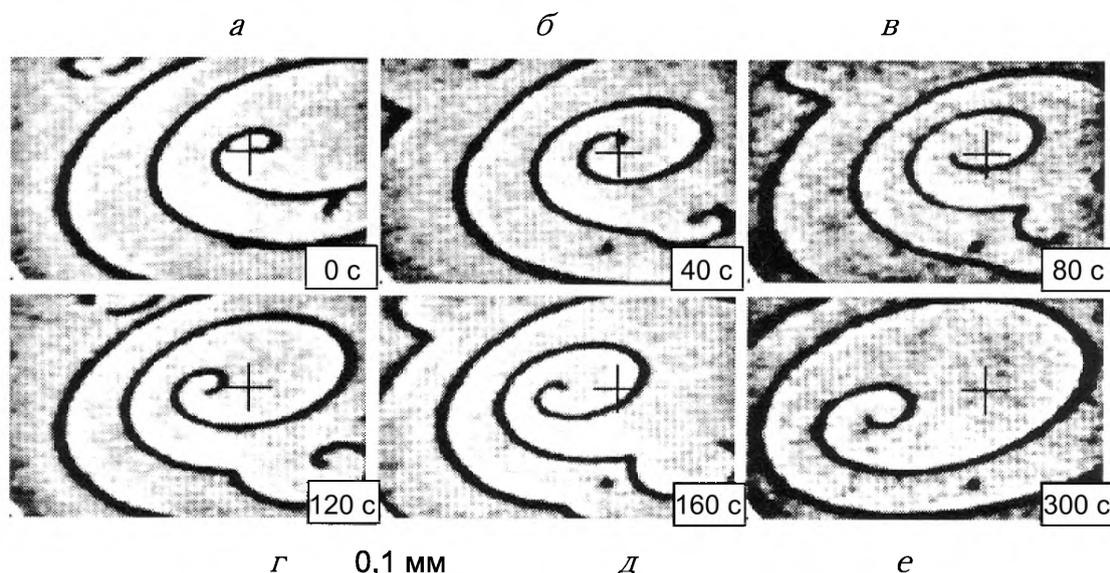


Рис. 22.19

Последовательные фотоэмиссионные электронные микрофотографии распространения химических волн, наблюдаемых на мезоскопическом уровне в ходе реакции  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  на поверхности монокристалла Pt(110). Температура 398 К, давление кислорода  $4 \cdot 10^{-2}$  Па, давление CO  $1,8 \cdot 10^{-3}$  Па (по [20])

Самой простой из наблюдавшихся гетерогенных осциллирующих реакций, сопровождающихся синхронной осцилляцией тепловыделения, пропорционального градиенту температуры на поверхности твердого тела, является, вероятно, диссоциативная сорбция водорода на металлическом палладии (см. рис. 22.21).

Можно полагать, что основным фактором, вызывающим осцилляцию скорости данного процесса, является разогрев поверхности палладия, происходящий при сильно экзотермической диссоциативной адсорбции (или даже абсорбции) водорода на палладии. Такой разогрев, естественно, приводит к замедлению сорбции и остыванию поверхности, после чего сорбция вновь ускоряется, и т. д.

Свидетельством существенной роли тепловыделения в обсуждаемом процессе является отмеченная на рисунке 22.21 сильная зависимость амплитуды осцилляции тепловыделения от природы инертного газа,

находящегося вместе с водородом в газовой фазе и обеспечивающего конвективный съём выделяющейся при сорбции теплоты с поверхности палладия.

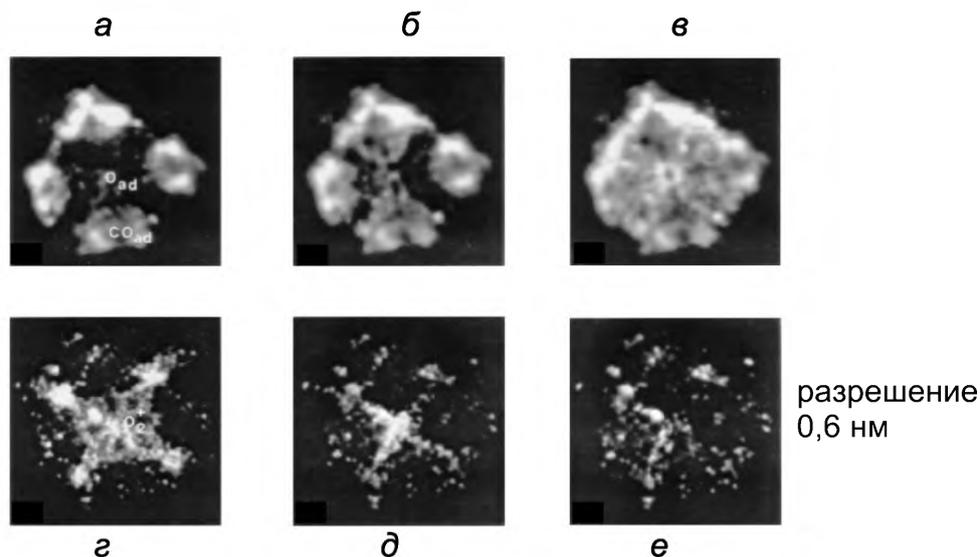


Рис. 22.20

*Движение изотермических химических волн при осциллирующем режиме окисления СО на платине, зарегистрированное с атомным уровнем разрешения с помощью метода полевой ионной микроскопии (FIM); кадры сняты последовательно с периодом в несколько секунд (по [21])*

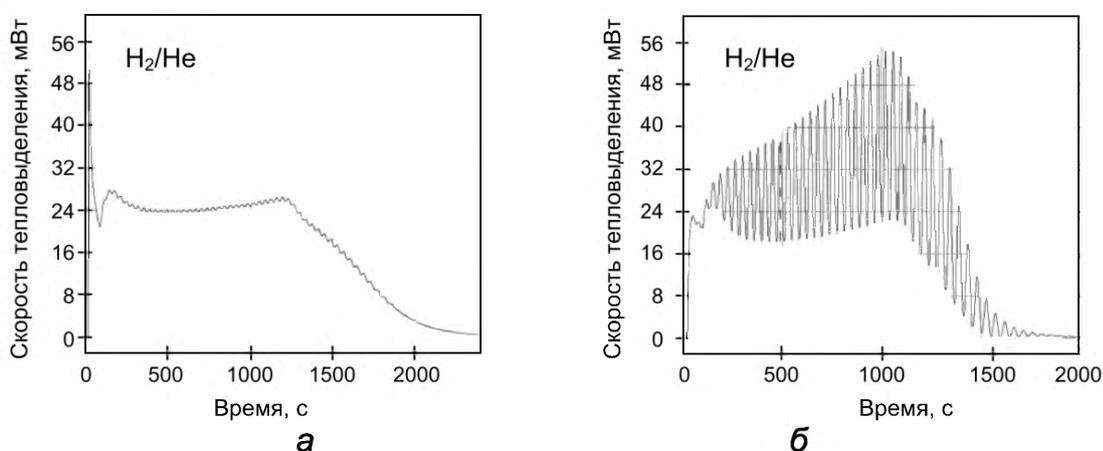


Рис. 22.21

*Осцилляция тепловыделения при диссоциативной сорбции водорода на поликристаллическом палладии в присутствии в газовой фазе гелия (а) и молекулярного азота (б). Температура 106°С, общее давление 0,55 бар, мольная доля  $H_2$  в смеси — 0,92 (по [22])*

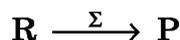
Следует отметить, что исследование и описание осциллирующих гомогенных и гетерогенных кинетических реакций до сих пор опирается в основном на прямой анализ кинетических схем. При этом обнаружено, что некоторые явления поддаются удовлетворительному кинетическому моделированию лишь при использовании специальных математических

приемов типа метода Монте-Карло\*, позволяющих уйти от формальной записи очень сложных пространственных дифференциальных уравнений и их решения. Методы термодинамики неравновесных процессов здесь пока используются явно недостаточно.

Можно полагать, что методы совместного кинетико-термодинамического анализа неравновесных процессов окажутся достаточно продуктивными и для описания еще одного важного физико-химического явления, относящегося к возникновению пространственно-временных диссипативных структур — возникновению упорядоченных «тепловых» волн, движущихся в неподвижном слое зерен катализатора или инертного материала при фильтрации через него реакционноспособной химической смеси. Так, показано, что распространение стационарной тепловой волны в изотропной химически реакционноспособной среде подчиняется, как и следовало ожидать, принципу минимума скорости диссипации энергии [23].

## Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений

### 1. Кинетически необратимый каталитический брутто-процесс



осуществляется по схеме

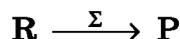


Здесь  $K$  — свободная форма активного центра катализатора, а  $K_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) — каталитические интермедиаты.

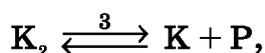
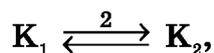
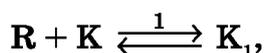
Найти выражение для стационарной скорости данного процесса и значения кажущейся энергии активации при условии, что:

- узким горлом является стадия 3 и активный центр в основном заполнен интермедиатом  $K_3$ ;
- узким горлом является стадия 1 и активный центр в основном заполнен интермедиатом  $K_n$ .

### 2. Каталитическая брутто-реакция



осуществляется по механизму

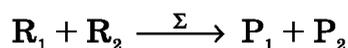


\* Метод Монте-Карло — общее название группы численных методов, основанных на получении (с помощью ЭВМ) большого числа реализаций стохастического (случайного) процесса таким образом, чтобы его вероятностные характеристики совпадали с аналогичными величинами решаемой задачи.

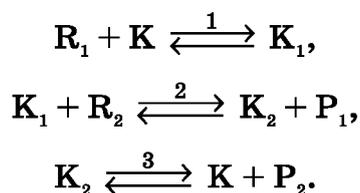
где  $K$  — свободная форма активного центра катализатора, а  $K_1$  и  $K_2$  — каталитические интермедиаты.

Найти кажущуюся энергию активации при стационарном протекании каталитического процесса, когда узким горлом процесса является стадия 1 и при этом велико заполнение активного центра интермедиатом  $K_2$ . Что является в данном случае скорость-определяющими параметрами процесса?

### 3. Каталитический брутто-процесс



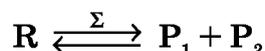
осуществляется по схеме



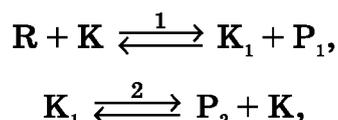
Здесь  $R_i$  и  $P_i$  — исходные реагенты и продукты каталитической реакции, а  $K_1$  и  $K_2$  — каталитические интермедиаты.

При каких соотношениях параметров узким горлом процесса оказывается стадия 2? То же для стадии 3. Каковы значения кажущейся энергии активации этой реакции в условиях сильного и слабого заполнения активного центра каталитическими интермедиатами?

### 4. Каталитическая брутто-реакция

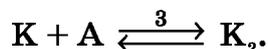


осуществляется по схеме



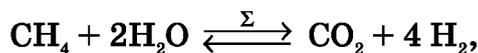
где  $K$  и  $K_1$  — свободная форма активного центра и каталитический интермедиат, соответственно.

В систему дополнительно добавлено химически инертное вещество  $A$ , прочно сорбирующееся на активном центре  $K$  и образующее каталитически неактивную форму  $K_2$ :

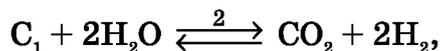
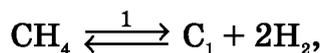


Найти зависимость кажущейся энергии активации катализируемой брутто-реакции от термодинамических параметров рассматриваемых процессов в условиях, когда активный центр катализатора преимущественно покрыт сорбированным веществом  $K_1$ . Рассмотреть случай, когда узким горлом процесса является реакция 1 и при этом известно, что в отсутствие вещества  $A$  степень заполнения активного центра интермедиатом  $K_1$  мала.

5. Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс в виде графита) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции



осуществляющейся по механизму



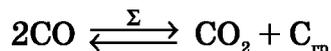
где  $\text{C}_1$  — углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита? Условия проведения процесса: температура 900 К,  $p(\text{CH}_4) = 0,5$  бар,  $p(\text{CO}_2) = 0$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 10$  бар,  $p(\text{H}_2) = 0,1$  бар.

Из термодинамических справочников известно, что

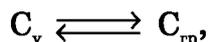
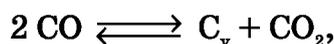
Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
графит	0	5,740	2,265
$\text{CH}_4$	-74,85	186,19	—
$\text{H}_2$	0	130,52	—
$\text{CO}_2$	-393,51	213,68	—
$\text{H}_2\text{O}$ (г)	-241,82	188,72	—

Рассмотреть отдельно ситуации, когда узким горлом является: (а) стадия 1; (б) стадия 2.

#### 6. Реакция диспропорционирования СО

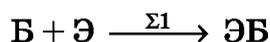


На железном катализаторе протекает по механизму

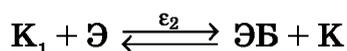
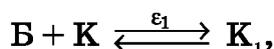


где  $\text{C}_v$  — углерод, растворенный в частицах железа,  $\text{C}_{\text{гр}}$  — фаза графита на поверхности катализатора. Найти максимально и минимально возможные концентрации углерода, растворенного в железе в ходе протекания реакции при температуре 800 К, если  $p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}_2} = 1$  бар,  $\mu_{\text{CO},800}^\circ = -245$  кДж/моль,  $\mu_{\text{CO}_2,800}^\circ = -512$  кДж/моль,  $\mu_{\text{C}_{\text{гр}},800}^\circ = -5$  кДж/моль,  $\mu_{\text{C}_{\text{Fe}},800} = 25 + RT \ln x$  кДж/моль (здесь  $x$  — мольная доля углерода, растворенного в железе).

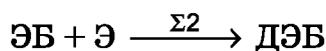
#### 7. Алкилирование бензола (Б) этиленом (Э) в этилбензол (ЭБ)



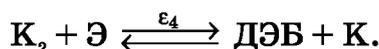
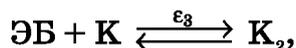
На цеолитах протекает по схеме



и сопровождается «переалкилированием» этилбензола в диэтилбензол (ДЭБ)



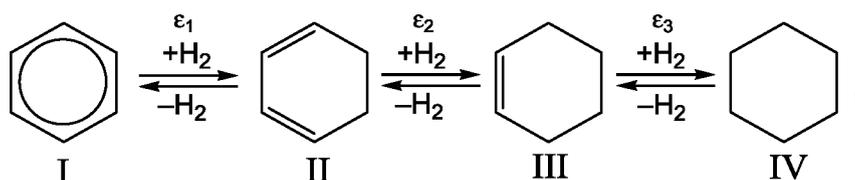
по схеме



Здесь  $\text{К}$ ,  $\text{К}_1$  и  $\text{К}_2$  — свободное состояние активного центра и каталитические интермедиаты, соответственно.

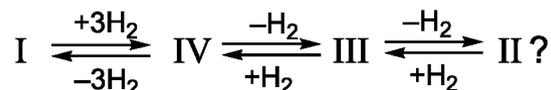
Для стационарного относительно каталитических интермедиатов  $\text{К}_1$  и  $\text{К}_2$  протекания процесса найти выражение для скорости реакции по каждому из брутто-каналов и выражение для селективности процесса по этилбензолу. Как эта селективность будет меняться при подаче в реактор ДЭБ в качестве дополнительного исходного реагента?

8. Предполагают, что гидрирование бензола в циклогексан на Ni-содержащем катализаторе осуществляется по последовательной схеме



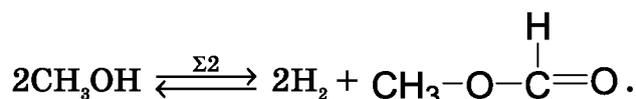
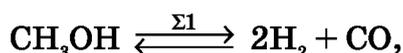
где все соединения II–IV могут быть выделены в виде индивидуальных продуктов превращения.

Можно ли, не прибегая к нестационарным кинетическим экспериментам, подтвердить или опровергнуть справедливость указанной последовательной схемы, а не, например, схемы с последовательностью



При каких соотношениях между  $\varepsilon_i$  и химическими потенциалами задействованных в схеме соединений в режиме, стационарном относительно интермедиатов, можно достичь максимально возможной селективности образования циклогексана (соединение III)? Что следует сделать для повышения этой селективности?

9. Дегидрирование метанола на медь-содержащих катализаторах в области температур 200–400°C осуществляется по двум линейно-независимым брутто-каналам:



Можно ли, не прибегая к нестационарным кинетическим экспериментам, ответить на вопрос, какой из каналов общего процесса можно рассматривать в качестве первичного? Что следует сделать для повышения селективности получения метилформиата?

## Литература

1. Боресков, Г. К. Гетерогенный катализ. М. : Наука, 1986, 304 с.
2. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ. М. : Изд. дом «Академия», 2003, 520 с.
3. Echevskij, G. V., Kodenev, E. G., Kikhyanin, O. V., Parmon, V. N. Direct Insertion of Methane into C3–C4 Paraffines over Zeolite Catalysts // Appl. Catal. A: General, 258, 159–172 (2004).
4. Luzgin, M. V., Rodov, V. A., Arzumanov, S. S., Tokarev, A. V., Stepanov, A. G., Parmon, V. N. Understanding Methane Aromatization on a Zn-Modified High-Silica Zeolite // Angew. Chem. Int. Ed., 47, 4559–4562 (2008).
5. Плясова, Л. М., Кригер, Т. А., Хасин, А. А., Пармон, В. Н. Раздельное измерение температуры активного компонента и носителя для катализатора Ni/MgO в условиях протекания экзотермической реакции методом высокотемпературной рентгенографии *in situ*. ДАН, 382, 505–508 (2002).
6. Зайковский, В. И., Криворучко, О. П., Замираев, К. И. Образование необычных жидкоподобных частиц Fe–C и динамика их поведения на поверхности аморфного углерода при 920–1170 К. ДАН, 329, 744–748 (1993).
7. Хасин, А. А., Юрьева, Т. М., Зайковский, В. И., Плясова, Л. М., Пармон, В. Н. Эволюция Co–Mg оксидного катализатора в атмосфере водорода и монооксида углерода. Влияние размера частиц активного компонента на диспропорционирование CO. Кинет. и катализ, 39, 431–441 (1998); Khassin, A. A., Yurieva, T. M., Zaikovskij, V. I., Parmon, V. N. Effect of Metallic Cobalt Particles Size on Occurrence of CO Disproportionation. Role of Fluidized Metallic Cobalt-Carbon Solution in Carbon.
8. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда и М. Бургера. — М. : Мир, 1988.
9. Коптюг, И. В., Лысова, А. А., Пармон, В. Н., Сагдеев, Р. З. Исследование распространения концентрационных волн автокаталитической реакции в неподвижном зернистом слое методом ЯМР <sup>1</sup>H томографии *in situ*. Кинет. и катализ, 44, 436–442 (2003).
10. Шноль, С. Э. Герои, злодеи, конформисты отечественной науки, Изд. 3-е. М. : URSS (КНД «ЛИБРОКОМ»), 2010, с. 242–2519.
11. Gyorgyi, Turanyi, T., Fields, R. J. Mechanistic Details of the Oscillatory Belousov — Zhabotinskii Reaction. J. Chem. Phys. 94, 7162–7170 (1990).
12. Fields, R. J., Noyes, R. M. Oscillations in Chemical Systems, iv. Limit Cycle Behaviour in a Model of a Real Chemical Reaction, J. Chem. Phys., 60, 1877–1884 (1974).
13. Ипатьев, В. Н., Блох, М. А. Катализ в природе, Петроград: Научн. хим.-техн. изд., 1921, с. 63.
14. Hugo, V. P. Stabilität und Zeitverhalten von Durchfluß- $\beta$ -Kreislauf-Reaktoren, Berichte Bunsen-Gesellschaft, 74, 121–127 (1970).
15. Bensch, H., Fieguth, P., Wicke, E. 1st Intern. Symp. On Chem. Reaction Eng. (Washington, 1970), p. 615; Chem. Eng. Tech., 44, 445 (1972).
16. Беляев, В. Д., Слинко, М. М., Тимошенко, В. И., Слинко, М. Г. О возникновении автоколебаний в реакции окисления водорода на никеле. Кинет. и катализ, 13, 810–811 (1973).
17. Slinko, M. M. Oscillating reactions in heterogeneous catalysis, Catal. Today, 154, 38–45, 2020.
18. Вишневский, А. Л., Савченко, В. А. Автоосцилляции скорости окисления монооксида углерода на Pt(110), Кинет. Катализ, 31, 119–126 (1990).
19. Ertl, G. Dynamics and Selforganization in Catalytic Systems. Topics in Catal., 1, 305–314 (1994).
20. Gorodetskij, V. V., Drachsel, W., Ehsasi, M., Block, J. H. Field Ion Microscopic Studies of the CO Oscillation on Platinum: Bistability and Oscillations, J. Chem. Phys., 100, 6915–6922 (1944).
21. Lalik, E. An Empirical Dependence of Frequency in the Oscillatory Sorption of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> in Pd on the First Ionization of Noble Gases. J. Chem. Phys., 135, 064702 (2011).
22. Герасев, А. П. Неравновесная термодинамика автоволновых процессов в слое катализатора // Успехи физических наук, 174, 1061–1087 (2004).

# ГЛАВА 23

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

### 23.1. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Практическая жизнь человека связана с использованием огромного количества самых разных веществ и материалов.

Заметим, что понятие «материал» не является тождественным понятию «вещество». Под веществом (химическим соединением) понимают совокупность большого числа атомов, молекул, ионов и/или радикалов, определяющих **физико-химические свойства** вещества как объекта исследования. В то же время материалы — это фазообособленные формы веществ (химических индивидов) или их совокупности (например, специального рода смеси и «композиты»), которые обладают набором свойств, необходимых для **практического применения** вещества.

Для того, чтобы материал обладал комплексом необходимых для практики свойств, вещество должно быть получено и стабилизировано именно в той форме, которая требуется для конкретного практического применения. При этом нередко требуемая форма отвечает **метастабильному** состоянию вещества, не соответствующему состоянию, термодинамически равновесному для условий хранения или эксплуатации материала, но, тем не менее, сохраняющему необходимые свойства в масштабе времени, характерном для практического применения, или его превышающем.

Так, например, алмаз является метастабильной формой углерода, поскольку устойчивому термодинамическому равновесию при нормальных внешних условиях соответствует иная форма углерода — графит. Равновесная форма многочисленных материалов, объединяемых под понятием «стекло», — кристаллические фазы; однако как материалы стекла интересны именно благодаря тому, что они находятся не в кристаллическом, а в термодинамически неравновесном аморфном состоянии. Для некоторых лекарств характерен полиморфизм твердой фазы активной субстанции, причем требуемым или наиболее сильным биологическим действием также может обладать фаза, не равновесная для условий хранения лекарства и его приема пациентами. Серьезнейшая проблема последних десятилетий Юга России и Казахстана — это миллионы тонн скопившейся и не находящей практического применения элементной серы, выделенной из высокосернистых нефтей и природного газа и несущей большую экологическую угрозу из-за химической нестойкости при контакте с атмосферными газами и влагой. Эта проблема могла бы быть в

значительной мере решена, если бы складированную серу удалось перевести из состояния орторомбической серы, равновесной для нормальных условий, и стабилизировать в полимерной модификации — химически более инертную полимерную серу можно с успехом использовать как важный компонент целого ряда крупнотоннажных композиционных материалов типа серобетона, сероасфальта и т. п.

Таким образом, материаловедение и термодинамика неравновесных процессов имеют много общих точек соприкосновения. В этой главе затронуты лишь аспекты, связанные с возможностью использования приемов термодинамики неравновесных процессов для решения некоторых проблем синтеза материалов.

Многие материалы получают путем химического синтеза из веществ «прекурсоров» в «маточном» растворе либо «маточной» газовой смеси. При этом практический интерес представляют такие условия синтеза, которые обеспечивают «количественный» выход необходимой формы вещества по крайней мере по одному из исходных реагентов.

Количественный выход означает существенный сдвиг равновесия в брутто-реакции синтеза в сторону образования необходимой формы вещества. Это соответствует значительному удалению начального состояния используемой реакционноспособной маточной системы от равновесия и, как следствие, условию кинетической необратимости процесса синтеза.

Материалы в своем большинстве представляют собой твердофазные состояния индивидуальных веществ или их смесей (композитов). С термодинамической точки зрения важно, что химический потенциал твердофазных компонентов материалов  $\mu_m$  лишь в малой степени зависит от количества рассматриваемого вещества в этой фазе и зависит в основном от температуры и давления в системе. Поэтому исходные концентрации веществ-прекурсоров  $c_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots$ ), определяющих химический потенциал  $\mu_r$  реакционной группы  $R$ , из которой ведется синтез материала, в маточной смеси должны быть не ниже, чем требует неравенство

$$\mu_r(p, T, c_\alpha) - \mu_m(p, T) > RT. \quad (23.1)$$

Нередко эти условия соответствуют насыщенным или пересыщенным жидким растворам или газовым смесям.

Существенно при этом, что исходные неустойчивые состояния маточной системы в условиях синтеза материала принято классифицировать на уже упомянутые метастабильные, способные существовать необходимое для синтеза время (например, переохлажденный раствор и т. п.), и истинно неустойчивые, «лабильные», для которых любое совместное с условиями синтеза бесконечно малое воздействие или флуктуация вызывает необратимый процесс изменения системы, вследствие, например, потери механической устойчивости системы.

Сказанное можно проиллюстрировать простым примером конденсации жидкости из хорошо известного в классической равновесной термодинамике неидеального парагаза (см. рис. 23.1).

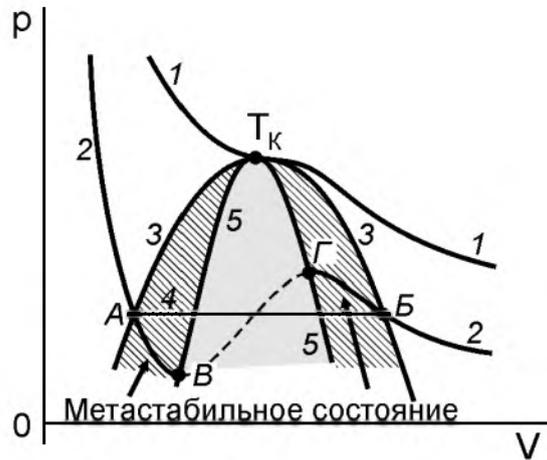


Рис. 23.1

Фазовая диаграмма зависимости давления неидеального газа  $p$  от его мольного объема  $V$ . Заштрихована зона метастабильного состояния, затемнена — полностью (механически) неустойчивого. Точка  $T_k$  — критическая. Остальные пояснения см. в тексте

Кривые 1 и 2 соответствуют изотермам при критической температуре  $T_k$  (когда исчезает различие между газом и жидкостью) и температуре  $T$  ниже критической. Кривая 3, называемая бинадалью, отражает кривую сосуществования жидкой и газовой фаз, когда  $\mu_{\text{газа}} = \mu_{\text{жидк}}$ . При этом, как указывают традиционные учебники, в реальном равновесии «изгиба» кривой между точками  $A - B - \Gamma - B$  не наблюдают, поскольку происходит прямой переход системы из точки  $A$  (жидкость) в точку  $B$  (газ), или наоборот (см. разд. 11.8). Тем не менее, в рассматриваемой системе возможно сохранение перегретой жидкости на отрезке кривой  $A - B$  и переохлажденного (пересыщенного) пара на отрезке кривой  $B - \Gamma$  вследствие метастабильности состояний системы на этих отрезках. На отрезке  $B - \Gamma$  метастабильность уже невозможна, поскольку в точках  $B$  и  $\Gamma$  нарушаются условия механической неустойчивости системы, и система становится лабильной. Кривую 5, являющуюся огибающей точек  $B$  и  $\Gamma$  и построенную при температурах  $T < T_k$ , называют спинодалью. Таким образом, спинодаль — это кривая (или поверхность) на фазовой диаграмме состояния вещества, которая определяет область метастабильных состояний (фаз) от лабильных, то есть абсолютно неустойчивых. На языке классической равновесной термодинамики спинодаль 5 разделяет области положительных и отрицательных значений производных  $(\partial p / \partial V)_T$  и  $(\partial T / \partial S)_p$ , где  $S$  — энтропия системы.

Существенно, что спинодальный распад системы с образованием стабильной фазы существенно отличается от распада метастабильных фаз, поскольку последний связан с образованием зародышей новой фазы (процессом нуклеации), в то время как первый происходит равномерно по всему объему. В результате даже в случае образования одной и той же конечной стабильной (или новой метастабильной) фазы они будут существенно отличаться своей морфологией или текстурой, то есть размером полученных частиц новой фазы, их формой, связанностью, пористостью

и т. п. Иными словами, при этом могут быть получены материалы, существенно различающиеся по своим потребительским свойствам.

Проблемы, связанные с формированием новых фаз и нуклеацией при распаде маточной, очень сложны и являются новым специальным разделом физической химии, существенно выходящим за пределы предмета данного учебного пособия и также находящимся в стадии своего становления. Поэтому ниже мы остановимся только на некоторых проблемах термодинамики формирования новых фаз из метастабильных состояний системы (см. также разд. 11.8). Более подробное рассмотрение этих проблем можно найти, например, в [1–3].

Исходно получаемые в синтезах из метастабильной фазы фазовые частицы нужной формы вещества — будущего материала обычно очень малы. Последующее накопление массы целевой фазы происходит, как правило, путем конденсации вещества на этих первичных частицах без существенного изменения их количества вплоть до исчезновения термодинамической неравновесности маточной среды. Существенно, что размер этих первичных частиц в случае использования «затравок» синтезируемой фазы может соответствовать размеру этих затравок, а в случае исходно однородных гомогенных жидких растворов или газовых смесей — определяется процессами нуклеации. Малость размера первичных частиц может существенно влиять на химический потенциал целевой фазы в начальный момент ее образования. Например, в случае сферических частиц образуемой фазы значение этого химического потенциала можно оценить с помощью выражения (17.38). При этом равновесное парциальное давление  $p_r$ , насыщенного пара или концентрация  $c_r$ , насыщенного раствора вещества, образующего, например, однокомпонентную синтезируемую фазу, определяются, как показано в разделе 17.3, уравнениями Кельвина — Томсона

$$p_r = p_\infty \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}\right) \quad (23.2)$$

или Гиббса — Фрейндлиха\* — Оствальда

$$c_r = c_\infty \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}\right), \quad (23.3)$$

где  $p_\infty$  и  $c_\infty$  — соответственно, парциальное давление насыщенного пара или концентрация насыщенного раствора конденсируемого вещества над массивной фазой с плоской поверхностью,  $r$  — радиус сферической частицы,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения (избыточная поверхностная энергия) на границе раздела фаз в маточной системе,  $\bar{V} = M/\rho$  — мольный объем конденсируемой фазы,  $M$  и  $\rho$  — молекулярная масса и плотность вещества этой фазы. Концентрированные растворы наиболее удобно охарактеризовывать не мольной или иной концен-

---

\* Герберт Макс Фрейндлих (*Herbert Max Freundlich*) (1880–1941) — известный немецкий физикохимик, основные работы которого относятся к коллоидной химии.

трацией  $c$ , а мольной долей  $x$  растворенного компонента. При этом в случае идеальности раствора уравнение (23.3) переписется в понятном виде:

$$x_r = x_\infty \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}\right).$$

Таким образом, в случае малости размера затравки синтезируемого материала начальное пересыщение исходной фазы должно быть еще более значительным, чем это определяется условием (23.1), и, например, при синтезе однокомпонентного материала определяться неравенствами

$$p_{\text{нач}} > p_r = p_\infty \cdot \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}\right) \quad (23.4)$$

или

$$x_{\text{нач}} > x_r = x_\infty \cdot \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{RT r}\right), \quad (23.5)$$

где  $r$  — размер затравки синтезируемой фазы.

Значение экспонент в выражениях (23.2)–(23.5) зависит от конкретных значений параметров, входящих в показатель экспоненты, но при  $r \leq 10$  нм обычно существенно превышает единицу (см., например, ниже, табл. 23.1).

В случае гомогенности исходной маточной системы, т. е. отсутствия в ней исходных затравок, начальная скорость процесса конденсации определяется скоростью гомогенного зародышеобразования новой фазы — процесса нуклеации из метастабильных или неравновесных пересыщенных систем. Существенно, что в условиях гомогенности исходной среды первые конденсированные частицы («зародыши» новой фазы) могут появиться лишь при значительном пересыщении газовой или жидкой фазы конденсируемым компонентом.

Термодинамика процессов гомогенного зародышеобразования новой фазы на примере образования капель однокомпонентной жидкости из пересыщенного пара уже была рассмотрена в разделе 17.3. В связи с тем, что химический потенциал равновесного пара вещества над малыми сферическими частицами его конденсированной фазы определяется уравнением Кельвина — Томсона (23.2), в пересыщенном паре с парциальным давлением  $p$  в равновесии могут находиться только те капли, критический размер которых  $r^*$  удовлетворяет соотношению

$$r^* = 2\sigma\bar{V}/RT \ln(p/p_\infty). \quad (23.6)$$

Это равновесие неустойчиво: капли меньшего размера испаряются и исчезают, а капли большего размера растут за счет конденсации пара.

Сходные явления характерны и для синтеза высокодисперсных форм твердых веществ из растворов: рост более крупных кристаллов происходит за счет кристаллов меньшего размера, которые имеют большую рас-

творимость. Данное явление хорошо известно у материаловедов как «второе правило Оствальда»<sup>\*</sup> — правило «вызревания» (англ. *ripening*) новой фазы.

Поэтому скорость всего процесса конденсации в рассматриваемой ситуации контролируется скоростью образования капель с радиусом  $r^*$  в пересыщенном паре и концентрацией таких капель.

Рассмотрим образование капли из гомогенной паровой фазы вещества как химическую реакцию

$$nA = A_n, \quad (23.7)$$

где  $n$  — число молекул в капле, а  $A_n$  рассматривается как «вещество», состоящее из «молекул»-капель со своим парциальным давлением  $p_n$ .

Константа равновесия данной реакции равна

$$K_p = p_n / p^n = \exp(-\Delta_r G_n^o / RT), \quad (23.8)$$

где  $p_n$  — парциальное давление капель, рассматриваемых как совокупность больших молекул,  $p$  — реальное парциальное давление пересыщенного пара,  $\Delta_r G_n^o$  — стандартное значение изменения энергии Гиббса при образовании одного моля капель заданного размера  $r$  из стандартного состояния пара. Последняя величина должна учитывать избыточную поверхностную энергию капель. Поскольку  $n = N_A (4/3)\pi r^3 / \bar{V}$ , в идеальном случае величина  $\Delta_r G_n^o$  описывается выражением

$$\begin{aligned} \Delta_r G_n^o &= n(\mu_{ж}^o - \mu_n^o) + N_A 4\pi r^2 \sigma = \\ &= N_A \left[ \left( \frac{4}{3} \pi r^3 / \bar{V} \right) (\mu_{ж}^o - \mu_n^o) + 4\pi r^2 \sigma \right] = 4\pi r^2 N_A \left\{ \frac{r}{3\bar{V}} (\mu_{ж}^o - \mu_n^o) + \sigma \right\}, \end{aligned} \quad (23.9)$$

где  $\mu_{ж}^o$  и  $\mu_n^o$  — стандартные химические потенциалы для массивной жидкой фазы и насыщенного пара, соответственно. При не очень больших давлениях

$$\mu_{ж}^o - \mu_n^o = RT \ln p_\infty.$$

Поэтому выражение (23.9) для стандартного значения изменения потенциала Гиббса в ходе «реакции» образования одного моля капель размера  $r$  можно заменить выражением

$$\Delta_r G_n^o = 4\pi r^2 N_A \left( \frac{rRT}{3\bar{V}} \ln p_\infty + \sigma \right). \quad (23.10)$$

В силу отмеченных выше обстоятельств можно полагать, что все зародыши с размером капли, меньшим или соответствующим критическому размеру  $r^*$ , находятся в парциальном равновесии с пересыщенным

---

<sup>\*</sup> Вильгельм Оствальд (*Wilhelm Ostwald*) (1853–1932) — выдающийся немецкий физико-химик прибалтийского происхождения, удостоен Нобелевской премии по химии в 1909 году «в знак признания проделанной им работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций».

паром, а процесс дальнейшего роста зародыша критического размера является кинетически необратимым. Иначе говоря, образование зародышей критического размера является узким горлом процесса конденсации гомогенного пара.

Подставляем выражение (23.10) в формулу (23.8) для константы равновесия и находим равновесное давление капель размера  $r$ :

$$p_n = p^n \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = \exp \left[ 4\pi r^2 N_A \left( \frac{r}{3V} \ln \frac{p}{p_\infty} - \frac{\sigma}{RT} \right) \right]. \quad (23.11)$$

Для капель критического размера  $r^*$ , используя (23.6), получаем:

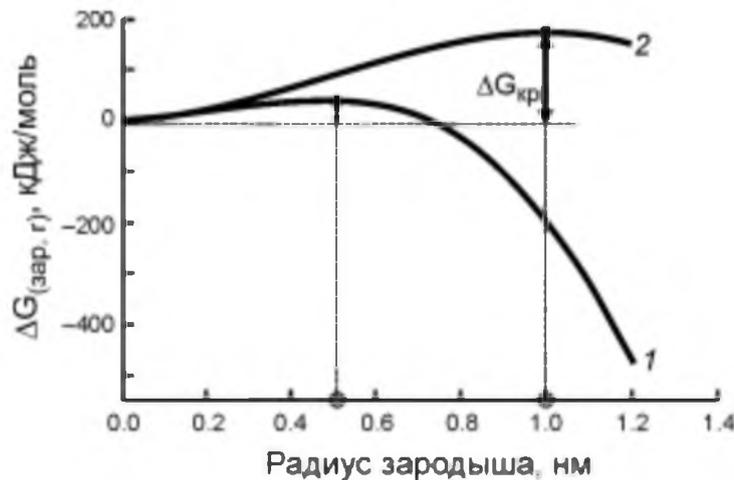
$$p^* = \exp \left( -\frac{N_A \sigma S^*}{3RT} \right), \quad (23.12)$$

где  $p^*$  — парциальное давление этих капель, а  $S^* = 4\pi(r^*)^2$  — площадь поверхности одной капли критического размера.

Выражение в показателе экспоненты в формуле (23.11) представляет изменение энергии Гиббса в процессе образования одного моля капель (зародышей) радиуса  $r$  из пара с парциальным давлением, равным  $p$ , то есть (минус) средство обсуждаемого процесса,  $A_{\text{газ}}(r)$ :

$$A_{\text{газ}}(r) = 4\pi r^2 \sigma N_A \left[ 1 - \frac{rRT}{3\sigma V} \ln \left( \frac{p}{p_\infty} \right) \right]. \quad (23.13)$$

Зависимость  $A_{\text{газ}}(r)$  от  $r$  при  $p > p_\infty$  имеет максимум при значении  $r^*$ , при котором капля находится в равновесии с паром заданного давления (см. рис. 23.2).



**Рис. 23.2**

*Зависимость энергии образования Гиббса зародышей для капель воды при различных степенях пересыщения водяного пара при 25°C. Кривая 1 — пересыщение  $p/p_\infty = 8,1$  ( $r^* = 0,5$  нм); кривая 2 — пересыщение  $p/p_\infty = 2,84$  ( $r^* = 1$  нм) (см. табл. 5.1)*

Подставляя в выражение для  $A_{\text{газ}}(r)$  значение радиуса  $r^*$  для критического зародыша из уравнения (23.6), получаем:

$$A_{r_{\text{зар}}}(r^*) = S^* \sigma N_A \left[ 1 - \frac{r^* RT}{3\sigma \bar{V}} \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) \right] = 1/3 N_A \sigma S^* . \quad (23.14)$$

В связи с тем, что образование капли критического размера — первая каталитически необратимая и поэтому скорость-лимитирующая стадия в последовательности (23.7) реакций конденсации гомогенного пара в жидкость, значение  $A_{r_{\text{зар}}}(r^*)$  близко к энергии активации этого процесса.

В качестве конкретного примера рассмотрим гомогенное зародышеобразование в чистом водяном паре при 25°C. Коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  для воды при этой температуре равен  $72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. В таблице 23.1 приведены данные, характеризующие зародыши новой фазы. Видно, что при пересыщении  $p/p_\infty = 8,1$  критический зародыш имеет радиус 0,5 нм и состоит из 18 молекул воды. Равновесное давление этих критических зародышей очень невелико и составляет около  $10^{-8}$  бар. В реальных облаках пересыщение водяного пара обычно не превышает 0,1%, и поэтому гомогенное образование капель воды в атмосфере маловероятно.

Кривые, описывающие зависимости  $A_{r_{\text{зар}}}(r)$  от радиуса капли воды при 25°C при различных степенях пересыщения, приведены на рисунке 23.2.

Таблица 23.1

Некоторые термодинамические параметры капель чистой воды при 25°C

Пересыщенность пара, $p/p_\infty$	8,1	2,84	1,42	1,11
Критический радиус капельки, нм	0,5	1	3	10
Кол-во молекул воды в капле, $n$	18	140	3780	$1,4 \cdot 10^5$
$A_{r_{\text{зар}}}(r^*)$ , кДж/(моль капель)	45,2	180	1620	18000

Можно полагать, что при синтезе твердых веществ в исходно гомогенной газо- или жидкофазной системе полученное выражение (23.14) можно использовать для грубой оценки кажущейся энергии активации такого синтеза.

## 23.2. СИНТЕЗ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФОРМ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Следствием единственности и устойчивости состояния для заданных условий полного термодинамического равновесия является единственность термодинамически устойчивой формы вещества. Эта форма характеризуется наименьшим для данных условий значением химического потенциала (т. е. потенциала Гиббса). Тем не менее, на практике нередко оказывается необходимым получить материал в форме, которая является метастабильной (см. разд. 11.3) в условиях хранения и/или использования материала.

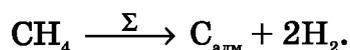
Возможные подходы к синтезам метастабильных форм вещества, обычно в виде изолированных твердых фаз или кристаллов, многообразны. Так, в некоторых случаях метастабильную форму твердого вещества

можно получить из термодинамически устойчивой путем изменения температуры и/или давления и создания условий, при которых согласно, например, « $p - T$ »-фазовой диаграмме состояния вещества его целевая форма становится наиболее устойчивой. В такой ситуации возникает положительное термодинамическое сродство, т. е. необходимые термодинамические движущие силы для желаемой трансформации фазового состояния вещества. И в случае, если данная трансформация в созданных условиях кинетически возможна, в системе действительно образуется целевая форма вещества (см. также разд. 22.6.2). Классическим примером такого синтеза является получение алмаза из графита при воздействии на последний температурой и давлением, отвечающими области фазовой устойчивости алмаза. При этом приходится использовать давление в десятки тысяч бар и температуры в многие сотни или даже тысячи градусов.

Однако нередко синтезы метастабильных форм вещества можно осуществить и в намного более мягких условиях. С этой целью синтез термодинамически неустойчивой фазы проводят из раствора или газовой фазы методом (со)осаждения\* в условиях, когда целевая фаза формируется в результате химических превращений специально подобранных реагентов-прекурсоров. При этом обычно необходимо выдержать как минимум два условия: 1) исходный химический потенциал реакционной группы — исходных реагентов-прекурсоров для синтезируемой фазы должен отвечать условиям (23.1)–(23.5); 2) крайне желательно, чтобы в системе находились затравки нужной фазы, которые при (со)осаждении способствуют «эпитаксильному» формированию фаз, воспроизводящих структуру фазы затравки. При эпитаксильном выращивании пленок роль затравки может выполнять подложка со специально подобранной структурой поверхности.

Проиллюстрируем сказанное на примере синтеза алмазов при мягких условиях. Хорошо известно, что термодинамически стабильной формой углерода в нормальных условиях является графит. Поэтому превращение углерода из фазы графита в фазу алмаза удастся получить лишь в условиях сверхвысоких давлений и высоких температур. Тем не менее, в последние годы вполне обычным стало получение «усовидных» кристаллов алмаза и тонких алмазных пленок в условиях далеко не экстремальных.

Возможность осуществления такого синтеза легко продемонстрировать на примере пиролиза углеводородов, например метана, по брутто-реакции

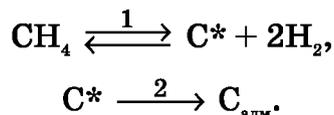


В условиях, когда скорость-лимитирующей стадий является кристаллизация нужной формы углерода (алмаза) из первичных энергона-

---

\* Метод получения материалов путем (со)осаждения из газовой фазы нередко называют методом *CVD* — *chemical vapour deposition* (англ.).

сыщенных атомов углерода  $C^*$ , получаемых вследствие пиролиза метана, брутто-процесс можно представить как совокупность последовательных стадий:



Принципиальная возможность количественного получения фазы алмаза существует при

$$\mu_{алм} < \mu_{C^*} + RT. \quad (23.15)$$

В случае, когда «узким горлом», то есть скорость-лимитирующей стадией, для брутто-реакции является стадия 2, стадию 1 можно рассматривать как находящуюся в парциальном равновесии. При этом химический потенциал  $\mu_{C^*}$  активного атомарного углерода  $C^*$  можно оценить как

$$\mu_{C^*} \approx \mu_{CH_4} - 2\mu_{H_2}.$$

Сделаем соответствующую оценку необходимого для получения фазы алмаза парциального давления метана для конкретных внешних условий, например температуры 900 К.

Из справочников термодинамических величин несложно найти, что

$$\mu_{CH_4,900}^{\circ} \approx \Delta_f H_{CH_4,298}^{\circ} - 900 \cdot S_{CH_4,298}^{\circ} = -242,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\mu_{H_2,900}^{\circ} \approx \Delta_f H_{H_2,298}^{\circ} - 900 \cdot S_{H_2,298}^{\circ} = -117,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\mu_{алм,900}^{\circ} \approx \Delta_f H_{алм,298}^{\circ} - 900 \cdot S_{алм,298}^{\circ} = -0,72 \text{ кДж/моль}$$

(для оценочных расчетов поправки на теплоемкость веществ обычно не обязательны).

Поэтому условие (23.15) в количественной форме можно переписать как

$$\ln p_{CH_4} - 2 \ln p_{H_2} \geq (\mu_{алм,900}^{\circ} + 2\mu_{H_2,900}^{\circ} - \mu_{CH_4,900}^{\circ} + RT) / RT \approx 1,9.$$

Полагая, что, например, в условиях синтеза алмаза парциальное давление водорода поддерживается небольшим, например  $p_{H_2} \leq 1$  бар, легко получаем оценку

$$\ln p_{CH_4} \geq 1,9$$

или

$$p_{CH_4} \geq 7 \text{ бар}.$$

Видно, что при пиролизе метана синтез алмаза действительно может происходить в достаточно мягких условиях.

Конечно, методы стабилизации синтезируемой формы алмаза пока не освоены, и в ходе обсуждаемого синтеза крупные алмазы данным способом обычно получать не удастся. Однако синтез усовидных форм кристалликов алмаза («вискеров») или тонких эпитаксильных алмазных слоев таким методом стал промышленно доступным.

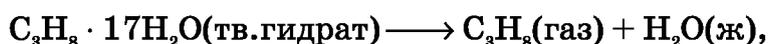
### 23.3. ПРАВИЛО СТУПЕНЕЙ ОСТВАЛЬДА ДЛЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

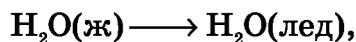
В 1897 году В. Оствальд сформулировал достаточно общее правило, по сей день сохраняющее свое принципиальное значение для синтеза материалов: «Если в химической реакции может быть получено несколько форм некоторого вещества, то первой получается наиболее лабильная форма. Более стабильные формы получаются в ходе последующего превращения этой лабильной формы» [4].

Таким образом, согласно правилу ступеней Оствальда, при фазовых переходах также возможно образование промежуточных метастабильных (или лабильных) фаз, что обусловлено кинетической предпочтительностью образования промежуточных метастабильных фаз по сравнению с непосредственным образованием термодинамически стабильной фазы.

Очевидно, что правило ступеней Оствальда является частным случаем сформулированного в разделе 19.4.1. общего требования последовательного ступенчатого уменьшения химических потенциалов интермедиатов в ходе брутто-превращений. Так, в рассмотренном выше примере химического синтеза алмаза методом осаждения из газовой фазы в мягких условиях при наличии подходящей затравки лабильной по Оствальду фазой является алмаз. В случае превращения твердых фаз постоянно-го состава указанное требование относится к химическим потенциалам твердых фаз. При этом действительно, если фазовая диаграмма состояния интересующего нас вещества включает несколько возможных фаз (отличающихся кристаллической структурой и т. п.), то при, например, фиксированной температуре превращение исходной фазы в термодинамически наиболее устойчивую произойдет последовательно через все фазы, которые на фазовой диаграмме окажутся «на реакционном пути» от исходной фазы к наиболее устойчивой.

Показательным является экспериментальное наблюдение особенностей разложения твердых гидратов легких алканов при атмосферном давлении при температуре  $-1^{\circ}\text{C}$ , то есть в условиях термодинамической нестабильности этих твердых гидратов. В качестве конечных продуктов такого разложения должны образоваться твердый лед и газообразный углеводород. Однако на самом деле для гидрата, например пропана, разложение идет в последовательности





т. е. через образование **переохлажденной жидкой воды**, которая затем замещается термодинамически стабильным льдом [5].

### 23.4. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ, НАНОВОЛОКОН И НАНОТРУБОК

Последние годы характеризуются огромным интересом к ультрадисперсным материалам нанометровых размеров — «**наноматериалам**», особенно к нанонитям, нановолокнам и нанотрубкам самого разного химического состава. Это связано с большой спецификой механических и физико-химических свойств таких нанообъектов, что позволяет использовать их в качестве, например, специфических адсорбентов, носителей катализаторов, армирующих компонентов композитных материалов и многого другого.

Характерными представителями таких наноматериалов являются углеродные нанонити (филаменты) и нанотрубки. Методы получения таких углеродных наноматериалов (УНМ) многочисленны. При этом наиболее простым обычно оказывается осаждение углерода из газовой фазы при термическом пиролизе самых разнообразных углеродсодержащих предшественников (например, монооксида углерода, предельных, непредельных и хлорированных углеводородов и т. п.) в присутствии специальных катализаторов. Такими катализаторами служат, как правило, наноразмерные металлические частицы никеля, железа, кобальта или их сплавов с другими металлами.

Идея такого метода синтеза нитевидных УНМ путем пиролиза углеводородов достаточно проста.

Пиролиз (термическое разложение) углеродсодержащих органических молекул — эндотермический процесс ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ), который сопровождается ростом числа молекул, то есть увеличением энтропии системы ( $\Delta_r S^\circ > 0$ ). Вследствие этого существует температура сдвига равновесия  $T^* = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$  (см. также разд. 22.5.2), выше которой данный процесс становится термодинамически разрешенным. Поэтому при повышении температуры выше  $T^*$  многие углеродсодержащие соединения, например углеводороды, способны пиролизиться с образованием свободного углерода. Так, для пиролиза метана по брутто-реакции



$\Delta_r H_{298}^\circ = 74,9 \text{ кДж/моль}$  или  $\Delta_r S_{298}^\circ = 80,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ . Поэтому

$$T^* \approx \Delta_r H_{298}^\circ / \Delta_r S_{298}^\circ \approx 960 \text{ K},$$

то есть метан способен «количественно» пиролизиться при температурах выше 1000 К.

В отсутствие специальных затравок или катализаторов пиролиз метана обычно приводит к образованию сажи (наноразмерных частиц углерода с формой, близкой к сферической).

Наличие затравок и/или катализаторов делает процесс пиролиза управляемым, в результате чего конечной формой углерода может быть не только сажа, но и графит, а также протяженные углеродные структуры — углеродные нанотрубки и нановолокна.

В присутствии специально подобранных катализаторов пиролиз можно производить при температурах ниже  $T^*$ , например при 700–800 К, образуя при заданных давлениях водорода углерод в форме нанонитей или нанотрубок.

Во многих случаях причина роста именно протяженных структур, а не просто сажевых частиц заключается в том, что катализ процесса пиролитического разложения углерод-содержащих соединений происходит по так называемому механизму карбидного цикла. При этом получающийся в ходе пиролиза углерод-содержащей молекулы первичный атом углерода исходно растворяется в металлической частице активного компонента катализатора с образованием нестехиометрических карбидов (раствора углерода в металле) и лишь затем конденсируется из этого раствора в виде отдельной фазы углерода, обычно по термодинамическим свойствам близкой к графиту. При этом, как было показано в примере 23.6.3, в ситуации, когда узким горлом общего процесса каталитического пиролиза является именно стадия образования твердой углеродной фазы, в функционирующем катализаторе возможно существенное пересыщение металлической фазы углеродом по сравнению с составом стандартной эвтектической смеси. При определенных условиях такая пересыщенная углеродом частица активного компонента катализатора может оказаться (псевдо)жидкой даже при температуре намного ниже точки плавления традиционного эвтектического раствора углерода в металле-катализаторе. Образующееся достаточно подвижное состояние активного компонента функционирующего катализатора предотвращает его дезактивацию путем «зачехления» активной поверхности катализатора образующимся углеродом, и активная частица металла оказывается в «голове» растущей нанонити углерода, поскольку твердая углеродная фаза формируется только на уже имеющихся затравках этой фазы (см. рис. 23.3).

В зависимости от природы активного компонента катализатора и пиролизуемого углерод-содержащего соединения, а также температуры пиролиза кристаллическая структура и морфология образуемой нанонити могут быть самыми разнообразными (рис. 23.4).

Помимо значительного криоскопического эффекта, вызванного пересыщением раствора углерода в металле, существуют по меньшей мере два дополнительных фактора, влияющих на температуру плавления каталитически активного компонента.

Во-первых, это хорошо известное уменьшение температуры  $T_r$  плавления при уменьшении размера частиц  $r$ :

$$T_r = T_\infty \exp\left(\frac{-2\sigma\bar{V}}{r\Delta_{пл}H}\right), \quad (23.17)$$

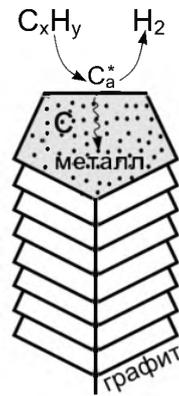


Рис. 23.3

Механизм роста углеродных нанонитей по карбидному циклу при каталитическом пиролизе углеводородов. При разложении углеводорода на поверхности металлической частицы образуются хемосорбированные формы атомарного углерода  $C_a^*$ , обладающие высоким химическим потенциалом. В случае (псевдо)ожигения частицы катализатора этот атомарный углерод способен диффундировать сквозь металлическую наночастицу к границе контакта фаз «активный компонент катализатора — растущая грань углеродной нити», по свойствам близкой к углероду в форме графита

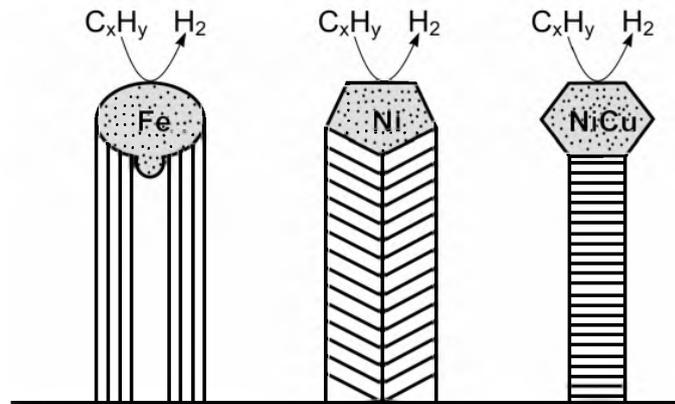


Рис. 23.4

Основные типы кристаллической структуры нанонитей, образующихся при каталитическом пиролизе углеводородов:

*a* — коаксиально-цилиндрическая (многослойная нанотрубка); *b* — коаксиально-коническая («рыбья кость»); *в* — стопчатая. При этом характерный диаметр нанонитей составляет 10 нм и соответствует размеру частицы катализатора. Роль затравки для образования нанонити играет частица катализатора.

где  $T_\infty$  и  $\Delta_{пл}H$  — температура и энтальпия плавления массивной формы чистого компонента — растворителя.

Во-вторых, это влияние размера зародыша кристаллизации графита на необходимое для кристаллизации пересыщение раствора осаждаемым веществом (углеродом), описываемое соотношением типа (23.5).

Роль размера частиц активной фазы катализатора при образовании углеродных нанонитей была экспериментально исследована с позиции пересыщения металлического раствора углеродом на примере экзотермического диспропорционирования CO по реакции



над катализатором, содержащим нанесенные наночастицы металлического кобальта размером от 5 до 500 нм. Для реакции (23.18)  $\Delta_r H_{298}^\circ = -171,6$  кДж/моль,  $\Delta_r S_{298}^\circ = -175,7$  Дж/(моль · К), то есть температура сдвига равновесия  $T^*$  оценивается в

$$T^* = \Delta_r H_{298}^\circ / \Delta_r S_{298}^\circ \approx 1000 \text{ K};$$

в силу экзотермичности процесса (23.18) диспропорционирование должно проводиться при температурах ниже  $T^*$ .

При изучении процесса (23.18) в широком диапазоне условий было обнаружено, что при повышении температуры образцов, содержащих дисперсные частицы металлического кобальта и находящиеся в среде СО, начиная с температуры 560 К, наблюдается диспропорционирование СО до СО<sub>2</sub> и элементарного углерода. При этом диспропорционирование приводит к образованию углеродных образований двух морфологически разных структур, в зависимости от диаметра частицы металлического кобальта [6]. Были идентифицированы три температурные области, различающиеся ходом превращений получаемого элементарного углерода:

1) при 570–620 К адсорбированные атомы углерода растворяются в частицах Со°, приводя к образованию частиц Со° с высокой дефектностью, являющихся, возможно, метастабильными пространственными диссипативными структурами (см. рис. 22.12), которые, вопреки правилу фаз Гиббса, совмещают слои кубической (β) и гексагональной (α) модификаций кобальта;

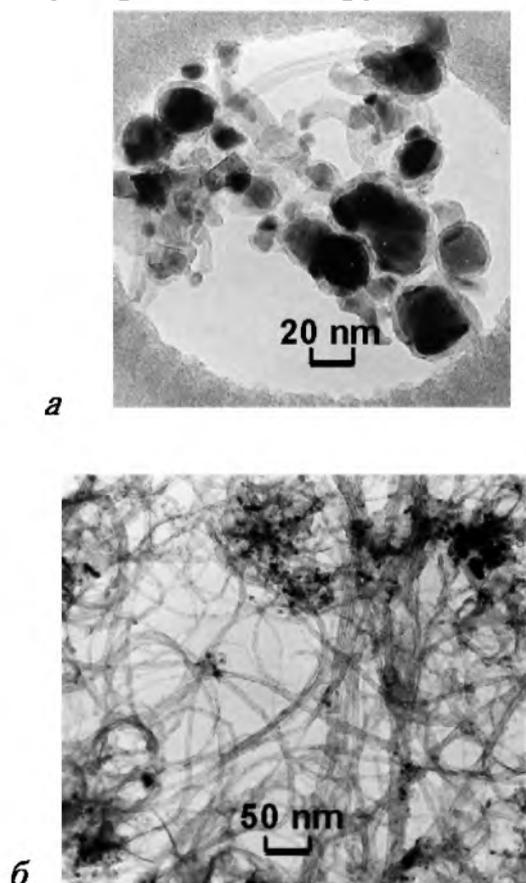
2) при 570–720 К (с максимумом скорости при 690 К) происходит образование толстой графитовой «скорлупы» толщиной более 10 нм, покрывающей наночастицы металла;

3) при 720–1020 К (максимальная скорость при 850–890 К) реакция диспропорционирования на высокодисперсных (диаметром менее 25 нм) частицах кобальта приводит к образованию тонких углеродных нанотрубок с внешним диаметром около 10 нм и внутренним диаметром около 3 нм.

Конкретная морфологическая модификация образуемых графитовых кристаллитов определяется размером частицы Со°. Над «большими» частицами Со° образующаяся графитовая «скорлупа» приводит к быстрой дезактивации катализатора за счет создания препятствий для массообмена поверхности катализатора и газовой фазы. В то же время «мелкие» частицы кобальта при более высоких температурах становятся центрами роста протяженных нанотрубок (см. рис. 23.5).

Термодинамический анализ, аналогичный приведенному в примере 23.6.3, показывает, что диспропорционирование СО также протекает через образование стационарного пересыщенного раствора углерода в металлическом кобальте, подобно графитизации аморфного углерода, что сопровождается ожижением металлических частиц при температуре ниже точки традиционной эвтектики. Существенно, что при диспропор-

ционировании СО предельная концентрация углерода в металле определяется максимально возможным в данных условиях размером графитового кристаллита. «Большие» (диаметром более 25 нм) частицы кобальта ведут себя подобно большим зародышам кристаллизации графита, вследствие чего не могут обеспечить существенную избыточную стационарную концентрацию растворенного углерода и, следовательно, заметных криоскопических эффектов. Поэтому в таких условиях графит образуется уже на твердых частицах катализатора, что приводит к дезактивации активного компонента из-за его экранирования образующейся графитовой «скорлупой». Для малых частиц стационарная концентрация растворенного углерода оказывается настолько высокой, что происходит их ожигение за счет пересыщения углеродом (как обсуждалось в разделе 22.5.3). Сопутствующие этому ожигению резкое увеличение механической подвижности наночастиц металла и изменение их каталитических свойств препятствуют дезактивации частиц, что и приводит к образованию длинных углеродных нанотрубок.



**Рис. 23.5**

*Микрографии углерода, полученного при диспропорционировании СО «большими» (а) и «мелкими» (б) частицами кобальта. «Большие» частицы (диаметром более 25 нм) формируют графитовую «скорлупу», покрывающую поверхность частицы. «Мелкие» частицы (диаметром менее 25 нм, примерно 10 нм для изученного образца) формируют тонкие углеродные нанотрубки с внешним диаметром, приблизительно равным диаметру частицы  $\text{Co}^0$ , и толщиной стенок около 3–5 нм (по работе [3])*

Диаметр растущей нанонити можно оценить, рассчитав мольную долю растворенного углерода в стационарном состоянии каталитически активной фазы, ведущей брутто-процесс (23.18).

Действительно, из (23.3) и (23.5) следует, что для заданного пересыщения раствора углерода в металле  $\alpha \equiv x/x_\infty$  требуемый для образования твердой углеродной фазы размер сферического зародыша составляет

$$r = \frac{2\sigma\bar{V}}{RT \ln \alpha}. \quad (23.19)$$

Для кобальта  $\sigma \approx 2$  Дж/м<sup>2</sup> и  $\bar{V} \approx 6,7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>.

В случае, когда брутто-процесс (23.18) осуществляется при температуре 900 К, а узким горлом является образование углеродной фазы, создаваемое реакцией (23.18), стационарное пересыщение частицы активного компонента можно оценить как  $\alpha \approx 5$ . Поэтому  $\ln \alpha \approx 1,6$  и, следовательно,

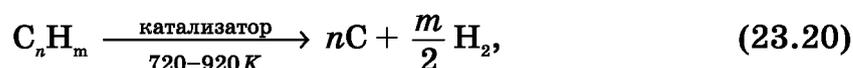
$$r \approx \frac{2 \cdot 2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-5}}{8,31 \cdot 900 \cdot 1,6} \text{ м} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,2 \text{ нм}.$$

Таким образом, толщина образуемой графитовой нанонити (или стенки нанотрубки) должна быть близка к

$$2r = 4,4 \text{ нм},$$

что весьма близко к экспериментально наблюдаемым размерам растущей нанонити.

Сходный термодинамический анализ вместе с анализом экспериментальных данных подтверждают возможность ожижения «мелких» металлических частиц вследствие формирования пересыщенного раствора углерода не только в ходе графитизации аморфного углерода или диспропорционирования СО, но и при пиролизе низших углеводородов по реакции



на нанесенных или «свободных» металлических катализаторах, что нередко также сопровождается образованием углеродных нанонитей разной текстуры (см. рис. 23.4). Заметим, что вес исходных гранул нанесенного катализатора в таких процессах может увеличиваться в 300 и более раз. Это позволяет получать исключительно чистые углеродные нитевидные (филаментарные) материалы.

Экспериментально измеряемая скорость роста и формирования углеродных нанонитей и нанотрубок соответствует диффузии углерода через активный компонент катализатора с коэффициентом диффузии  $D \gg 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, что соответствует достаточно большой подвижности атомов углерода, превышающей подвижность в твердом теле. Таким образом, высокая скорость диффузии атомов углерода через металлические частицы катализатора также является аргументом в пользу ожиженного состояния металла в ходе каталитической реакции.

Использование электронной микроскопии высокого разрешения в условиях *in situ* при наличии достаточно большого давления углеводородных газов позволило наблюдать обсуждаемое стационарное ожижение металлической наночастицы-катализатора пиролиза метана и экспериментально.

Таким образом, образование углеродных нитей и нанотрубок нередко является следствием ожижения устойчивого стационарного состояния каталитически активной фазы — перенасыщенного раствора углерода в металле. Это может произойти в самых разнообразных процессах, в которых отложению графитизированного углерода предшествует появление первичного атомного или другого энергетически насыщенного углерода на поверхности каталитически активных металлов (см. рис. 23.3). Отметим, что формирование нередко наблюдаемой очень специфической структуры углеродной нити типа так называемых «рыбьих костей» (см. рис. 23.3б) легко объяснить, предполагая возможность пульсирующего режима кристаллизации графита.

Более детально количественное обсуждение образования углеродных нанонитей при каталитическом пиролизе метана на никелевых наночастицах приведено в примере 5.4.1.

Существующие модели образования углеродных нанонитей и нанотрубок позволяют учитывать и многие другие термодинамические факторы, влияющие на форму, текстуру и скорость образования обсуждаемых нанобъектов. Полагают, что образование (псевдо)ожигенной формы активного компонента наночастицы катализатора вследствие его стационарного пересыщения выкристаллизовываемым компонентом приводит к возможности синтеза нанонитей и нанотрубок не только из углерода, но и других веществ, например карбида кремния (на катализаторах, растворяющих одновременно и углерод, и кремний), металлического германия (на катализаторах из металлического золота) и т. п.

В качестве конкретного примера можно рассмотреть образование углеродных нанонитей при пиролизе метана на никелевых наночастицах.

Нанодисперсный никель и его сплавы с некоторыми металлами являются наиболее популярными катализаторами получения углеродных нанонитей путем каталитического пиролиза многих углеводородов.

Найдем критическую концентрацию углерода в никелевой наночастице, при которой достигается точка бифуркации ее состояния и появляется возможность «сбрасывания» растворенного углерода в растущую углеродную частицу, рассматривая упомянутую выше схему механизма карбидного цикла.

Для перехода углерода из пересыщенного раствора в никелевой частице в стабильную графитовую фазу на первой, зародышевой стадии химический потенциал углерода в растворе должен превосходить химический потенциал малой первичной затравки новой фазы углерода. При достижении зародышем новой фазы некоторого критического размера начинается переход углерода в фазу графита, сопровождаемый уменьшением потенциала Гиббса. Поскольку последний процесс происходит

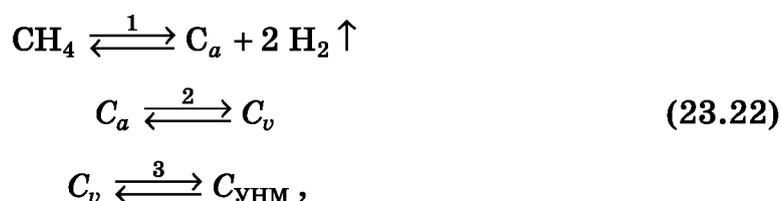
вдали от равновесия, возможно возникновение устойчивой диссипативной структуры со стационарным режимом формирования УНМ.

Логично предположить, что критическое значение химического потенциала углерода в его предельно пересыщенном растворе ограничивается его концентрацией в твердом стехиометрическом карбиде никеля  $\text{Ni}_3\text{C}$  (25 ат.%). Возможность достижения такой концентрации путем простых несложно подтвердить термодинамических расчетов.

Сделаем это на примере разложения метана с образованием УНМ по брутто-реакции



В случае реализации механизма карбидного цикла стадии процесса упрощенно можно представить схемой:



где  $\text{C}_a$  — хемосорбированный атомарный углерод,  $\text{C}_v$  — углерод в объеме металлической частицы,  $\text{C}_{\text{УНМ}}$  — углерод в УНМ, близкий по термодинамическим свойствам к графиту.

Если при этом образование УНМ происходит в стационарном режиме, а скорость-лимитирующей стадией («узким горлом») является последняя стадия выкристаллизации углерода из раствора углерода в частице металла, то химический потенциал растворенного углерода  $\text{C}_v$  в стационарном состоянии оказывается близким к химическому потенциалу  $\mu_{\text{C}_a}$  нестабильных хемосорбированных атомов углерода  $\text{C}_a$ . Значение потенциала  $\mu_{\text{C}_a}$  легко оценить:

$$\mu_{\text{C}_a} = \mu_{\text{CH}_4} - 2\mu_{\text{H}_2}, \quad (23.23)$$

где при невысоких давлениях реакционной смеси

$$\mu_{\text{CH}_4} = \mu_{\text{CH}_4}^{\circ} + RT \ln p_{\text{CH}_4} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2} \quad \text{—}$$

текущие значения химических потенциалов метана и водорода в реакционной смеси, а  $\mu_{\text{CH}_4}^{\circ}$ ,  $\mu_{\text{H}_2}^{\circ}$ ,  $p_{\text{CH}_4}$  и  $p_{\text{H}_2}$  — соответствующие стандартные химические потенциалы и парциальные давления.

Равновесные для реакции (23.21) давления метана и водорода находятся из уравнения

$$\mu_{\text{CH}_4}^{\circ} + RT \ln p_{\text{CH}_4} = \mu_{\text{граф}}^{\circ} + 2\mu_{\text{H}_2}^{\circ} + 2RT \ln p_{\text{H}_2},$$

где в отсутствие поправок на малые (нанометровые) размеры УНМ  $\mu_{\text{граф}}^{\circ} \approx \mu_{\text{УНМ}}^{\circ}$  — хорошо известный стандартный химический потенциал графита.

Например, при типичной температуре синтеза УНМ  $873 \text{ K} = 600^\circ\text{C}$  и парциальном давлении метана 1 бар (стандартное состояние) равновесное парциальное давление водорода составляет

$$p_{\text{H}_2} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{CH}_4}^{\circ} - \mu_{\text{граф}}^{\circ} - 2\mu_{\text{H}_2}^{\circ}}{2RT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_{\text{CH}_4}^{\circ}}{2RT}\right) = 0,7 \text{ бар}, \quad (23.24)$$

поскольку по определению стандартного состояния химических элементов

$$\mu_{\text{граф}}^{\circ} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} = 0,$$

в то время как для метана при указанной температуре

$$\mu_{\text{CH}_4}^{\circ} = \Delta_f H_{\text{CH}_4}^{\circ}(\text{T}) - T \cdot S_{f\text{CH}_4}^{\circ}(\text{T}) \approx -5,143 \text{ кДж/моль}.$$

При накоплении в системе водорода и достижении равновесия в реакции (23.21) образование УНМ останавливается. Однако при парциальных давлениях  $\text{H}_2$  менее указанного в (23.24) значения сродства реакции (23.21)

$$A_r = \mu_{\text{CH}_4} - \mu_{\text{УНМ}} - 2\mu_{\text{H}_2}$$

положительно, и процесс с образованием УНМ термодинамически возможен. При этом, например, при наличии водорода в реакционной смеси с парциальным давлением  $p_{\text{H}_2} = 0,2$  бар оцениваемое по выражению (23.23) значение химического потенциала растворенного углерода равно

$$\mu_{\text{C}_v} \approx 18,2 \text{ кДж/моль} > \mu_{\text{граф}}.$$

В условиях, когда узким горлом процесса является стадия выкристаллизации углерода из его раствора в металл, для обсуждаемого стационарного процесса характерно наличие парциального равновесия между хемосорбированным атомарным ( $\text{C}_a$ ) и растворенным ( $\text{C}_v$ ) углеродом. Значение  $\mu_{\text{C}_v}$  можно в первом приближении аппроксимировать химическим потенциалом растворенного вещества в идеальном растворе. Следовательно, в ходе стационарного процесса образования УНМ при обсуждаемых условиях

$$\mu_{\text{C}_a} \approx \mu_{\text{C}_v} = \mu_{\text{C}_v}^{\circ} + RT \ln x_{\text{ст}}, \quad (23.25)$$

где  $x_{\text{ст}}$  — мольная (атомная) доля растворенного углерода в стационарном режиме.

Для эвтектического раствора углерода в никеле, соответствующего по определению равновесию раствора с графитом, выполняется равенство

$$\mu_{\text{граф}}^{\circ} = \mu_{\text{C}_v}^{\circ} + RT \ln x_{\text{эвт}} = 0, \quad (23.26)$$

где  $x_{\text{эвт}}$  — мольная доля растворенного углерода в эвтектической смеси.

Вычитая уравнение (23.26) из уравнения (23.25) и учитывая, что  $\mu_{\text{граф}}^{\circ} = 0$ , получаем:

$$\frac{x_{\text{ст}}}{x_{\text{эвт}}} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{C}_a}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{\mu_{\text{CH}_4} - 2\mu_{\text{H}_2}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_{\text{CH}_4}^{\circ}}{RT}\right) \cdot \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}. \quad (23.27)$$

Для обсуждаемых конкретных условий  $\mu_{\text{CH}_4}^{\circ} = -5,143$  кДж/моль, и поэтому

$$\frac{x_{\text{ст}}}{x_{\text{эвт}}} \approx 12,3.$$

Таким образом, в стационарном состоянии, если оно достигается, металлосодержащая частица должна быть в 12 (!) раз более насыщенной углеродом по сравнению с эвтектикой, для которой  $x_{\text{эвт}} \approx 10$  ат. % C. В реальности такого большого пересыщения, конечно, достичь нельзя — при условии сохранения идеальности растворов мы получили бы фантастическую расчетную цифру  $x_{\text{ст}} \approx 1,23 > 1$ , что свидетельствует о необходимости учета неидеальности столь концентрированных растворов углерода. Тем не менее, безусловно, пересыщение никеля углеродом должно быть кратным по сравнению с эвтектическим раствором и заведомо достичь или даже превысить содержание углерода в стехиометрическом карбиде никеля.

Для возможности выделения углерода из его раствора в металле химический потенциал растворенного углерода должен превосходить химический потенциал малой первичной затравки, обеспечивающей последующее образование УНМ. Поскольку образование УНМ происходит на малых частицах металла, размер затравки для образования (процесса нуклеации) УНМ и поперечное сечение растущего УНМ не может превосходить размер этой частицы,  $d = 2r$ , где  $r$  — поперечный радиус.

Поэтому химический потенциал углерода в образующемся зародыше УНМ можно оценить как

$$\mu'_{\text{УНМ}} \approx \mu_{\text{граф}} + \Delta,$$

где для простейшего случая затравки в форме сферических частиц  $\Delta = 2\sigma V/r$  — положительный инкремент химического потенциала углерода УНМ, связанный с его малыми (нанометровыми) размерами. Здесь  $\sigma \sim 1$  Дж/м<sup>2</sup> — поверхностное натяжение (избыточная поверхностная энергия) углеродного материала,  $V \approx 0,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> — мольный объем углерода в форме графита. При размере зародыша УНМ  $r = 1$  нм величину обсуждаемого инкремента можно оценить как  $\Delta \sim 10$  кДж/моль.

Поскольку образование затравки (зародыша) графитовой фазы, УНМ, происходит при условии:  $\mu_{\text{C}_v} > \mu'_{\text{УНМ}}$ , критическая для выделения углерода концентрация  $x_{\text{кр}}$  углерода в металле должна превышать равновесную (т. е. эвтектическую) концентрацию в  $\beta = x_{\text{кр}}/x_{\text{эвт}} = \exp\left(\frac{\Delta}{RT}\right)$

раз. Для нашего случая с  $T = 873$  К  $\beta \sim 4$ .

Таким образом, бифуркация состояния системы «раствор углерода в никеле» со сбросом углерода из ее пересыщенного раствора требует преодоления энергии активации, величина которой связана с зависимостью

химического потенциала  $\mu_{\text{УНМ}}$  зародыша фазы графита (УНМ) от его размера. В результате выполнения всех необходимых условий устанавливается процесс атомной «сборки» УНМ. Движущей силой процесса такой «сборки» становится градиент химических потенциалов и концентраций углерода между лобовой ( $> 25$  ат.%, фаза  $\text{Ni}_3\text{C}$ ) и тыльной ( $< 10$  ат.%) гранями нанокристалла.

Перенос атомов углерода от лобовой грани нанокристалла металла, где возникают эти атомы, к тыльной грани, где из них формируется фаза графита в виде УНМ, осуществляется путем диффузии атомов углерода через массу никелевой частицы.

Переходные металлы Fe, Co, Ni имеют небольшие атомные радиусы (0,124–0,125 нм) и образуют твердые растворы только с атомами равного или меньшего размера. Атомы углерода характеризуются радиусом всего 0,077 нм и образуют с никелем твердый раствор внедрения. Их миграция (диффузия) происходит путем ряда последовательных переходов атомов из одного междоузлия в другое без обмена местами с ионами металла.

С ростом температуры и концентрации атомов углерода коэффициент диффузии углерода через массу металла возрастает на много порядков, и с повышением температуры от комнатной до  $900^\circ\text{C}$  его величина может возрасти в  $10^{11}$  раз. Однако еще больше коэффициент диффузии возрастает при катастрофическом (бифуркационном) переходе массы металла в (псевдо)оживленное состояние, который может произойти за счет пересыщения металла растворенным углеродом и соответствующего понижения температуры его плавления.

Оценим ожидаемую температуру плавления системы «раствор углерода в никеле» в стационарном состоянии,  $T_{\text{ст}}$ , в сравнении с температурой плавления эвтектики  $T_{\text{эвт}}$  чистого растворителя — никеля.

Используя классическое соотношение Шредера, описывающее температуру плавления  $T_x$  идеального раствора с мольной (атомной) долей  $x$  растворенного компонента

$$R \ln(1 - x) = \Delta_{\text{пл}} H \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_x} \right),$$

сразу получаем:

$$R \ln \frac{(1 - x_{\text{ст}})}{(1 - x_{\text{эвт}})} = \Delta_{\text{пл}} H \left( \frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{эвт}}} \right).$$

Здесь  $T_0$ ,  $T_{\text{ст}}$  и  $T_{\text{эвт}}$  — температуры плавления, соответственно, чистого растворителя — металла (Ni), раствора углерода в металле в стационарном состоянии и эвтектики;  $\Delta_{\text{пл}} H$  — энтальпия плавления чистого растворителя;  $x$  — мольная доля растворенного компонента.

Отсюда:

$$\frac{1}{T_{\text{ст}}} = \frac{1}{T_{\text{эвт}}} - \frac{R}{\Delta_{\text{пл}} H} \ln \left( \frac{1 - x_{\text{ст}}}{1 - x_{\text{эвт}}} \right)$$

или

$$T_{\text{ст}} = T_{\text{эвт}} / \left[ 1 + \frac{RT_{\text{эвт}}}{\Delta_{\text{пл}}H} \ln \left( \frac{1 - x_{\text{эвт}}}{1 - x_{\text{ст}}} \right) \right].$$

Из термодинамических таблиц известно, что для никеля  $T_0 = 1455^\circ\text{C} = 1723\text{ К}$  и  $T_{\text{эвт}} = 1318^\circ\text{C} = 1591\text{ К}$ ,  $\Delta_{\text{пл}}H = 17,5\text{ кДж/моль}$ . Поэтому если даже принять, что в конкретных обсуждаемых условиях пересыщение стационарного раствора лишь вчетверо превышает концентрацию углерода в эвтектическом растворе никеля, то получим  $T_{\text{ст}} \approx 990\text{ К}$ , т. е. температура плавления стационарного состояния раствора углерода в никеле может быть на  $600^\circ$  (!) ниже температуры плавления эвтектической смеси. Естественно, что о процессе растворения углерода в кристаллической структуре металла можно говорить лишь до тех пор, пока эта структура существует. При определенном пересыщении углеродом она должна разрушаться. Так, в ситуации, когда рассчитанная выше температура  $T_{\text{ст}}$  плавления стационарного состояния раствора углерода в металле оказывается ниже температуры  $T$  проведения процесса, наночастица металла переходит скачком в неравновесное псевдожидкое состояние.

Морфология образуемого протяженного УНМ (нанонити) зависит, в том числе, от скорости выкристаллизации растворенного в металлической частице углерода. Так, если эта скорость превышает скорость поступления углерода в металл, то металлическая наночастица обедняется углеродом ниже критического значения и «замораживается» до момента восстановления пересыщения, требуемого для (псевдо)оживления частицы. При этом углерод будет выкристаллизовываться в пульсирующем режиме чешуйками с объемом, соответствующим количеству растворенного углерода, а его морфология будет соответствовать «рыбьей кости» (см. рис. 23.4б).

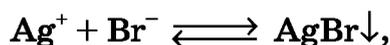
### Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений

1. Какие температуры необходимы для получения алмаза путем разложения CO по реакции  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  при парциальных давлениях CO и  $\text{CO}_2$  0,1 бар?

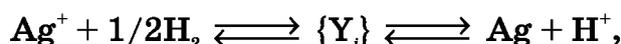
Из справочников известно, что:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
графит	0	5,740	2,265
алмаз	1,828	2,833	3,515
CO	-110,52	197,54	—
CO <sub>2</sub>	-393,51	213,68	—

2. Может ли образоваться твердый осадок AgBr по реакции



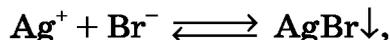
если  $\text{Ag}^+$  одновременно участвует в реакции



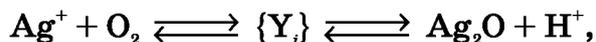
где  $\{Y_i\}$  — интермедиаты восстановления  $Ag^+$ ?

Концентрация реагентов:  $[Ag^+] = 10^{-3} M$ ,  $[Br^-] = 10^{-4} M$ ,  $p(H_2) = 1$  бар,  $pH = 3$ . Произведение растворимости для  $AgBr$  при температуре реакции  $ПР = 10^{-9} M^2$ .

3. Может ли образоваться в воде твердый осадок  $AgBr$  по реакции



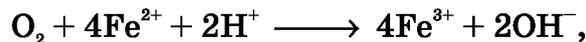
если  $Ag^+$  одновременно участвует в реакции



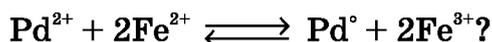
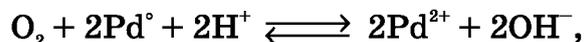
где  $\{Y_i\}$  — интермедиаты окисления  $Ag^+$ ?

Концентрация реагентов:  $[Ag^+] = 10^{-3} M$ ,  $[Br^-] = 10^{-4} M$ ,  $p(O_2) = 1$  бар,  $pH = 3$ . Произведение растворимости для  $AgBr$  при температуре реакции  $ПР = 10^{-9} M^2$ .

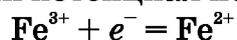
4. Стандартный электродный потенциал для электродной полуреакции  $Pd^{2+} + 2e^- = Pd^0$  равен  $E_{Pd^{2+}/Pd}^0 = 0,987$  В отн. Н.В.Э. Это свидетельствует о принципиальной возможности растворения металлического палладия в сильной кислоте под воздействием кислорода воздуха, поскольку для электродной полуреакции  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$  стандартный электродный потенциал равен  $E^0 = 1,228$  В отн. Н.В.Э. Будет или не будет растворяться металлический палладий в кислом растворе, в котором протекает реакция



катализируемая палладием по механизму



Стандартный электродный потенциал полуреакции



равен  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771$  В отн. Н.В.Э., а концентрации ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  составляют  $0,1$  М и  $10^{-3}$  М, соответственно.

## Литература

1. Анисимов, М. П. Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии, 72, 664–705 (2003).
2. Finney, E. E., Finke, R. G. Nanocluster Nucleation and Growth Kinetic and Mechanistic Studies // A Review Emphasizing Transition-Metal Nanoclusters. J. Colloid. Interface Sci., 317, 351–374 (2008).
3. Ролдугин, В. И. Физико-химия поверхности. М.: ИД «Интеллект», 2008. 327 с.
4. Ostwald, W. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 22. 306 (1897). цит. по Кольдиц, Л. (ред.). Аноорганикум. Под ред. Т. 1. М.: Мир, 1984, с. 367.
5. Мельников, В. П., Нестеров, А. Н., Решетников, А. М. ДАН, 389, 803–806 (2003); Melnikov, V. P., Nesterov, A. N., Reshetnikov, A. M., Zavadovsky, A. G. Evidence of Liquid Water Formation during Methane Hydrates Dissociation Below the Ice Point // Chem. Eng. Sci., 64, No. 5 (2009), 1160–1166.
6. Хасин, А. А., Юрьева, Т. М., Пармон, В. Н. Влияние размера металлических частиц Со и Ni на их каталитические свойства в реакции синтеза Фишера — Тропша // ДАН, 367(3), с. 367–370, 1999.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Основные обозначения .....	9

## ***ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ***

Глава 1. Основы классической термодинамики .....	13
Глава 2. Термодинамическое описание химических процессов .....	38
Глава 3. Теория химического равновесия .....	50
Глава 4. Равновесие в системе реагирующих идеальных газов .....	59
Глава 5. Равновесие в идеальных многокомпонентных системах со многими реакциями .....	81
Глава 6. Химическое равновесие в системах с неидеальными газами .....	90
Глава 7. Теплота и работа химических систем .....	104
Глава 8. Использование статистических методов при изучении химического равновесия в идеальных системах .....	121

## ***ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ***

Глава 9. Теория равновесия гетерогенных систем .....	150
Глава 10. Термодинамика смесей .....	162
Глава 11. Фазовые равновесия .....	182
Глава 12. Термодинамика растворов .....	203
Глава 13. Осмотические процессы .....	253
Глава 14. Растворы электролитов .....	262
Глава 15. Электрохимические элементы .....	280
Глава 16. Термодинамика биохимических процессов .....	299
Глава 17. Дисперсные системы .....	333
Глава 18. Адсорбция .....	351

---

**ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Глава 19. Описание систем в термодинамике неравновесных процессов .....	359
Глава 20. Термодинамика систем вблизи равновесия (линейная неравновесная термодинамика) .....	427
Глава 21. Термодинамика систем вдали от равновесия (нелинейная неравновесная термодинамика) .....	461
Глава 22. Каталитические процессы и термодинамика функционирующего катализатора .....	515
Глава 23. Неравновесная термодинамика и материаловедение .....	586

*Николай Михайлович БАЖИН,  
Валентин Николаевич ПАРМОН*  
**ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ХИМИКОВ**  
Учебник

Редакция естественнонаучной литературы  
Ответственный редактор *У. А. Косякова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>  
*магазин электронных книг*  
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 24.06.19.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100<sup>1/16</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 49,73. Тираж 100 экз.

Заказ № 464-19.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.