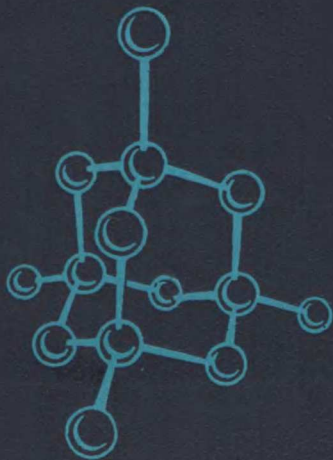


П. ЭТКИНС

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

1





P. W. ATKINS

Physical chemistry

Oxford University Press

П. ЭТКИНС
**ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

1

Перевод с английского
доктора хим. наук К. П. Бутина

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1980

Книга является монографией учебного характера по физической химии, в которой излагаются практически все важные вопросы этой области химии, начиная с основ термодинамики и кончая квантовой теорией строения молекул и физическими методами его исследования.

Имя автора хорошо знакомо советскому читателю по другим его трудам (Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. — М.: Мир, 1970; Кванты. Справочник концепций. — М.: Мир, 1977).

В переводе книга разделена на 2 тома. В 1-м томе рассмотрены законы термодинамики, равновесная электрохимия, атомная структура и атомные спектры, теория строения молекул.

Предназначена для студентов и аспирантов химических и химико-технологических вузов, а также для преподавателей физической химии в качестве пособия при составлении планов лекций и семинаров.

Редакция литературы по химии

1805000000

Э $\frac{20503-104}{041(01)-80}$ 104-80

© P. W. Atkins, 1978

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980

От переводчика

Предлагаемое вниманию читателя двухтомное издание книги д-ра П. Эткинса «Физическая химия» представляет собой одно из лучших учебных руководств по физической химии, учитывающее самые современные тенденции развития и успехи этой области химии. Его отличительной чертой является стремление автора дать наглядное «зрительное» представление об идеях и концепциях рассматриваемой области химии, и поэтому книга богато иллюстрирована (более 450 рисунков), содержит много интересных «бытовых» деталей в рабочих примерах (их около 200) и задачах для самостоятельного решения (таких задач с ответами больше 1000). Однако простота изложения материала не наносит ущерба его строгости; каждый раздел начинается с формулировки элементарных понятий, затем подход к рассматриваемой проблеме все более усложняется с привлечением математического аппарата. Такое построение учебника несомненно полезно и для преподавателя, желающего использовать его на лекциях и семинарских занятиях, и, что особенно важно, для студентов.

Книга П. Эткинса отличается полнотой охвата материала, совершенно необходимого студенту или молодому специалисту независимо от того, в какой области он собирается работать: физической, неорганической, органической или промышленной химии. Помимо традиционных разделов (термодинамика, кинетика, катализ, электрохимия, квантовая химия), в данную книгу включены такие важные современные физико-химические методы исследования строения вещества, как спектроскопия поглощения, испускания, комбинационного рассеяния и резонансная спектроскопия (ЭПР, ЯМР, мессбауэровская), дифракционные методы исследования структуры кристаллов и молекул, теория симметрии, статистическая термодинамика, исследования в молекулярных пучках и т. д. Благодаря этому создается представление о физической химии не как о некотором «ответвлении» в химической науке, а как об ее основе.

Следует отметить, что книга П. Эткинса читается с большим интересом, она написана сюжетно, с подкупающим юмором в задачах и некоторых формулировках.

Конечно, физическая химия настолько многогранна, что совершенную во всех отношениях книгу написать трудно. Каждый преподаватель в соответствии со своими привязанностями в науке может найти в ней некоторые недостатки. Так, органику может показаться, что при обсуждении общей молекулярной функции распределения в гл. 21 (т. 2) следовало бы рассмотреть отдельно внешнее (вращение молекулы как целого) и внутреннее (вращение вокруг σ -связей) числа симметрии, учесть оптическую активность молекулы и т. д. Это принесло бы практическую пользу при анализе равновесий с участием органических веществ, молекулы которых часто очень сложны. Однако, говоря словами автора, не стоит поучать преподавателя: он сам решит, какие места необходимо усилить или, наоборот, опустить на занятиях.

Можно надеяться, что появление книги П. Эткинса будет с интересом встречено преподавателями и студентами химических вузов нашей страны.

К. Бутин

Предисловие автора

Авторы не должны поучать преподавателей. Учебники должны быть легко приспособляемыми к учебным программам вузов, но иметь сильную сюжетную линию. Я попытался удовлетворить этим требованиям, разделив текст по тематике на три части: равновесие, структура и изменение. Каждая часть начинается с рассмотрения элементарных понятий, лишь с небольшим привлечением других данных. Конечно, затем материал быстро усложняется, как и должно быть, поскольку изложение ведется в рамках одного предмета; однако преподаватели смогут использовать текст по своему усмотрению без чрезмерной нагрузки на студента. Я надеюсь, что каждый студент, изучая книгу, найдет собственный путь проникнуть в мир химических взаимосвязей и затем сориентируется в нем, не путаясь.

Физическая химия имеет собственный математический аппарат, достаточный для того, чтобы осуществить экспериментальную проверку наших представлений о поведении молекул и систем. Идеи, которые нельзя проверить, не относятся к научным. Тем не менее при первоначальном описании не следует подавлять их математикой. В этой книге я показываю, как физические концепции могут быть развиты математически, и стараюсь интерпретировать те математические выводы, которые делаю. Физическая химия становится трудным предметом только в том случае, когда математика и химия «теряют контакт» друг с другом, поэтому я стремился к тому, чтобы этого никогда не случилось.

Такая точка зрения привела меня к следующему построению материала. Иногда я излагаю материал в виде двух частей: «Концепции» и «Разработка концепций». В первой части даются основные идеи, а во второй — они расширяются и развиваются с привлечением большого математического аппарата. В таком плане даются первый и второй законы термодинамики, а позднее, в части 2 книги, — статистическая термодинамика. В главах под названием «Концепции» подчеркиваются физические аспекты, что позволяет читателю понять концептуальный базис рассматриваемого предмета; в главах под названием «Разработка концепций» эти идеи развиваются вширь, а также показано, как их применять к химическим проблемам.

Повсюду в тексте я использовал ряд рабочих примеров, которые служат двум целям. Во-первых, необходимо было показать, как практически производить расчеты: пример со всеми деталями расчета может сэкономить множество страниц объяснения и дать читателю гораздо более ясное представление о существе проблемы. Вторая цель состоит в том, чтобы ввести замечания, расширяющие основной текст или стимулирующие читательский интерес. Кроме примеров, в конце каждой главы приводятся задачи; среди них много простых, но и несколько таких, которые требуют значительного времени и усилий, а иногда и применения небольшой ЭВМ. Многие задачи взяты из последних оригинальных работ. Не обязательно, чтобы читатели решали все задачи, но их число достаточно велико, так что преподаватель может делать выбор. В конце книги имеются ответы на большинство задач. Практически все необходимые данные приведены в таблицах. Везде применяется система единиц СИ, однако в некоторых местах — и другие системы, чтобы можно было пользоваться более старой литературой. Материал, который необходимо всегда иметь под рукой, а также дополнительная аргументация сделанных в тексте выводов выделены особо. Чтобы не усложнять текст множеством деталей и уравнений, в отдельных главах даны приложения с подробным описанием основных положений.

Книга, подобная этой, не могла бы появиться без постоянной помощи ряда лиц. Главы в первой редакции были критически прочитаны проф. Алленом (Лондонский университет), д-ром Фриментлом (Иорданский университет), проф. Гансом (Нью-йоркский университет), д-ром Хантером (Сиднейский университет), проф. Педерсенем (Университет шт. Северная Каролина), проф. Праттом (Питтсбургский университет), д-ром Уоддингтоном (Йоркский университет), д-ром Уолкером (Ливерпульский университет) и проф. Зельке (Бриджпортский университет). Эти замечания были учтены во второй редакции, которая своим появлением в значительной степени обязана другим лицам. Сотрудники издательства «Фримен» (Сан-Франциско) сыграли ключевую роль в том, что книга была быстро прорецензирована, и уверили меня, что она удовлетворяет требованиям университетских курсов Северной Америки. Они получили комментарии и советы от проф. Андерсена (Стэнфордский университет), проф. Саймонса (Университет шт. Юта) и проф. Стерна (Ливерморская лаборатория Лоуренса). Я весьма признателен проф. Стерну, который, кажется, сделал замечания почти к каждому слову, г-же Мак-Дермотт (Оксфордский университет) за прочтение всей рукописи и острую критику, а также г-ну Китингу (Оксфордский университет), который упорно и тщательно работал над многими задачами. После такой глобальной помощи остается очень немного, с чем автор мог бы связать свое имя; ему следует только извиниться за возможные ошибки.

Я хотел бы также поблагодарить сотрудников издательства «Оксфорд юниверсити пресс», которые, не выражая вслух недовольства, терпели появившегося без приглашения привередливого «местного» автора. Постоянный добрый юмор в наших отношениях сделал совместную работу очень приятной. Я особенно признателен д-ру Роджерсу, чьи мудрые советы, которые делались с энтузиазмом, смягченным периодическим упадком духа, не так уж мало способствовали появлению в конечном счете этой книги.

Наконец, я благодарен жене и дочери, которые с пониманием и терпением отнеслись к моей работе над книгой.

Оксфорд, 1977

П. Эткинс

Единицы и обозначения

Везде используется система единиц СИ, однако атмосфера (атм) оставлена как очень удобная единица давления. Использование СИ приводит к появлению непривычных единиц лишь в двух случаях. Во-первых, в качестве единицы длины молекул используется пм (пикометр, 10^{-12} м или 0,01 Å); при таком выборе размеры молекул и длины связей будут порядка 100 пм, что удобно, поскольку пропадают десятичные дроби. Во-вторых, в качестве единицы объема используется дм^3 (1000 см^3 или 1 л) вместо см^3 или м^3 . Замена литра на дм^3 может показаться не так уж необходимой, однако это упрощает числовые расчеты по уравнениям. Напомним просто, что 1 дм^3 соответствует 1 л.

Ниже приведены некоторые соотношения между единицами и некоторые общепринятые обозначения.

Единицы: $1 \text{ л} \equiv 1 \text{ дм}^3 \equiv 1000 \text{ см}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$;
1-молярный, $1 \text{ М} \equiv 1 \text{ моль/л} \equiv 1 \text{ моль/дм}^3$;
 $100 \text{ пм} \equiv 1,00 \text{ Å} \equiv 10^{-8} \text{ см} \equiv 10^{-10} \text{ м}$;
 $1 \text{ атм} = 760 \text{ торр} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Обозначения: U , внутренняя энергия (иногда используется E);
 G , функция Гиббса (иногда F);
 A , функция Гельмгольца (иногда F);
 L , число Авогадро (иногда N_A , \mathcal{N}_A или N_0).

Введение

Природа материи. Основные начальные сведения

Изучаемые вопросы

В этой главе в общем виде дается ряд важных результатов и концепций. Основные положения, сформулированные в ней, и способы практического применения результатов будут соответственно объяснены и рассмотрены позднее.

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Указать относительные размеры атомов и молекул (стр. 14).
2. Описать эффекты *квантования энергии* и установить величину кванта, связанного с поступательным, вращательным, колебательным и электронным движениями (стр. 16).
3. Описать возникновение *спектральных линий* и установить их частоту с помощью *частотного условия Бора* [уравнение (1.1)].
4. Написать формулу *распределения по Больцману* [уравнение (1.2)] и указать относительные заселенности поступательных, вращательных, колебательных и электронных энергетических уровней при разных температурах (стр. 21).
5. Сформулировать *теорему равного распределения* (стр. 24).
6. Классифицировать связи на *ионные* или *ковалентные* (стр. 26) и описать силы, удерживающие вместе молекулы в жидком и твердом состояниях (стр. 26).
7. Написать *закон идеального газа* [уравнение (2.2)] и сформулировать основы *кинетической теории* газов (стр. 32).
8. Вывести выражение для *средней скорости* молекул в газе [уравнение (2.3)] и определить *частоту столкновений* и *среднюю длину свободного пробега* (стр. 33).
9. Выразить единицы, используемые для описания *силы, давления* и *энергии*, и перевести их из системы СИ в другие и обратно (стр. 34).

Введение

Известно, что атомы и молекулы существуют, поскольку мы можем их видеть (рис. 1 и 2). Их существование было предположено задолго до появления методов, с помощью которых получены приведенные картинки, а оценка их размеров и формы была сделана в XIX столетии. В настоящее время можно измерять массы молекул, атомов и субатомных частиц с большой точностью, а

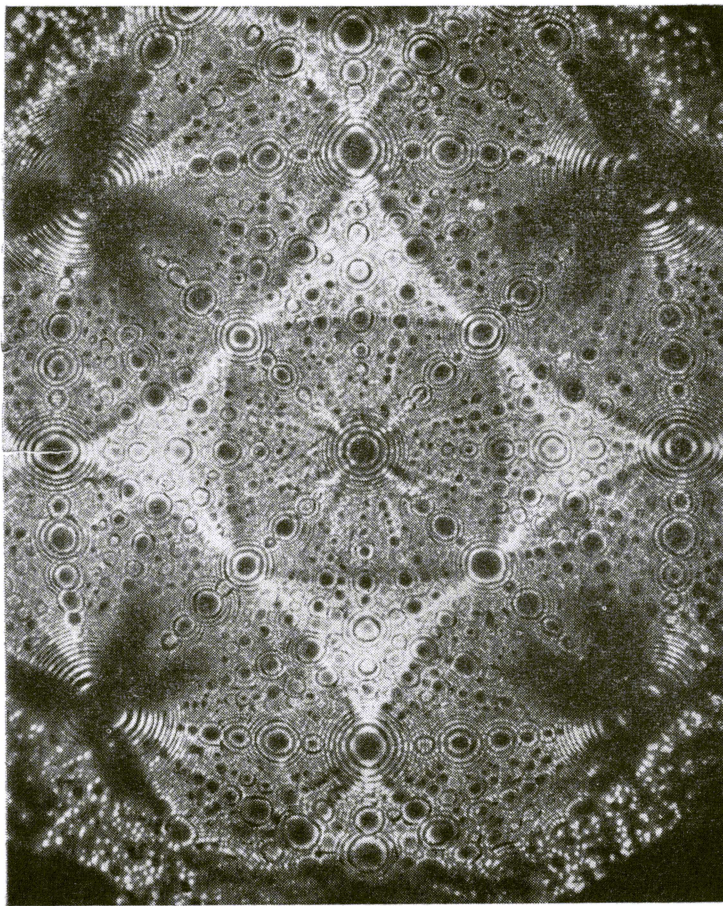


Рис. 1. Изображение кончика платиновой иглы радиусом около 150 нм (E. W. Müller). Метод, которым получена эта фотография, называется *полевой ионизационной микроскопией* (т. 2, разд. 28.1).

также определять форму таких сложных молекул, как ферменты и белки (рис. 3). В любом случае, когда желательно объяснить некоторые наблюдения, мы делаем это, основываясь на существовании атомов и молекул. Чтобы объяснение было успешным, мы обязательно должны знать кое-что об их строении и свойствах и какой вклад отдельные молекулы вносят в предметы, с которыми мы обычно имеем дело.

В этой главе дается общая концепция всей химии. Изложенные здесь идеи подробнее объясняются в последующих главах, но данная глава служит основой для понимания остальной части книги.

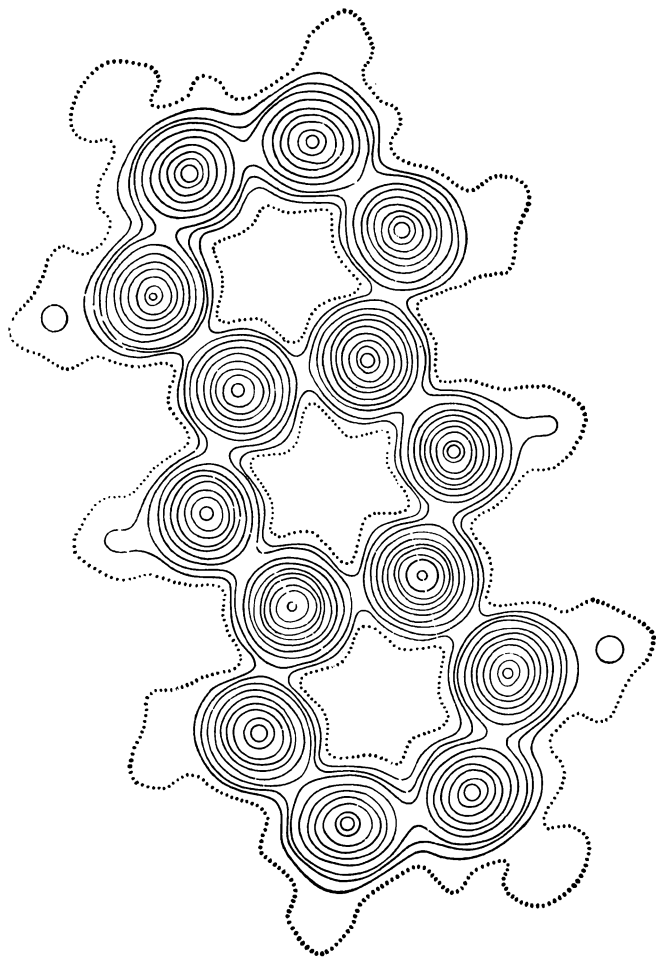


Рис. 2. Плотность электронов в молекуле антрацена. Картина получена методом дифракции рентгеновских лучей, который описан в т. 2, разд. 22.3 [Sinclair V. L., Robertson J. M., Mathieson A. McL, Acta Crystallogr., 3, 254 (1950)].

1. Микроскопический мир

В центре атома расположено ядро. Здесь концентрируется почти вся масса атома, хотя ядро занимает лишь незначительную часть общего объема атома. Вокруг ядра группируются электроны. Они вносят очень небольшой вклад в общую массу атома, но занимают заметный объем и обуславливают размер атома.

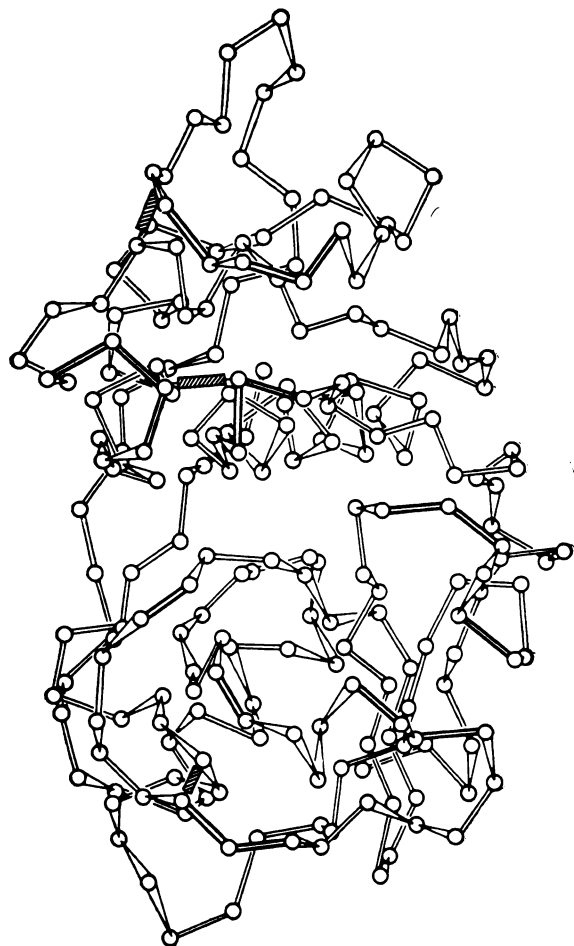


Рис. 3. Перспективный чертеж конформации главной цепи фермента папайна. Кружочки — α -углеродные атомы аминокислотных остатков [Drenth J., Jansorius J. N., Koekoek R., Swen H. N., Wolphers B. G., Nature, 218, 929 (1968), with permission].

Как велики атомы? Когда мы пытаемся представить предмет в молекулярной шкале, важно знать *относительные* размеры. Например, протон примерно в 2000 раз тяжелее электрона, атом углерода в 12 раз тяжелее атома водорода, а атом хлора имеет диаметр в 1,5 раза больше диаметра атома кислорода (рис. 4). Где возможно, мы используем относительные размеры и, таким образом, рассматриваем поведение атомов и молекул, не смущаясь

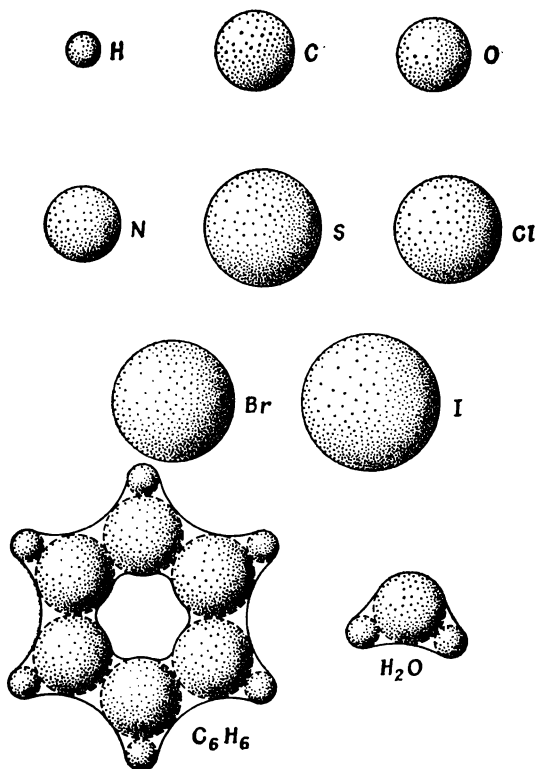


Рис. 4. Относительные размеры некоторых атомов и молекул.

невозможностью визуально наблюдать малые объекты размером порядка 10^{-10} м.

Однако *абсолютные* размеры атомов и молекул в действительности играют одну очень важную роль. Законы механики, с которыми мы знакомы, благодаря ежедневным наблюдениям, неприменимы к частицам с атомными размерами. Одним из самых больших сюрпризов новейшей физики было открытие того, что обычная механика является только приближением; классическая механика неприменима к атомным объектам и должна быть заменена новой теорией материи, *квантовой теорией*. Если мы хотим понять атомные и молекулярные процессы, то должны основываться на правилах этой теории.

Абсолютный размер атомов заставляет использовать квантовую теорию; установив это, можно попытаться представить микроскопический мир, взяв за основу относительные размеры его компонентов.

Квантовые правила. Согласно квантовой теории, энергия объекта не может изменяться на произвольную величину. Природа объекта определяет те значения энергии, которыми он может обладать, и нельзя сделать так, чтобы этот объект имел какую-то промежуточную энергию.

Эти положения можно проиллюстрировать на примере маятника. Согласно классической физике, маятник можно заставить качаться с любой энергией. При слабом толчке он качается с собственной частотой ν (определяемой его длиной), но с малой амплитудой, а при более сильном толчке — с той же частотой, однако амплитуда будет больше, так как маятнику была сообщена большая энергия. Согласно классической физике, импульс любой величины может привести маятник в движение и, управляя импульсом, можно установить любую амплитуду качания.

Совсем иная ситуация наблюдается, если обратиться к квантовой теории. По этой теории маятник может обладать одним точно определенным дискретным набором энергий. Энергия маятника должна иметь значения $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu$ и т. д., где ν — собственная частота и h — *постоянная Планка* — фундаментальная постоянная природы.

Можно представить случай, когда неподвижному маятнику сообщается энергия меньше $h\nu$; эта попытка будет безуспешной, и маятник так и останется неподвижным. Попытка будет успешной лишь тогда, когда сила импульса будет увеличена настолько, что он сможет сообщить маятнику энергию, равную $h\nu$. В этом случае маятник внезапно проявит активность и будет качаться с амплитудой, соответствующей этой энергии.

Чтобы возбудить большую амплитуду, нужно сообщить большую энергию, при этом импульс должен сообщить энергию, целочисленно кратную $h\nu$. Маятники с различной собственной частотой принимают и отдают кванты различной величины, и чем выше собственная частота, тем больше величина кванта.

Почему это явление не было открыто до XX столетия? Ответом является величина постоянной Планка. Экспериментальное определение этой постоянной дает значение $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Значит, маятник с собственной частотой 1 Гц может акцептировать энергию, целочисленно кратную $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж, которая настолько мала, что во всех случаях, с которыми мы сталкиваемся на практике, кажется, что энергия может изменяться непрерывно. Только при очень высокочастотном движении квант $h\nu$ становится достаточно большим, чтобы наблюдался заметный эффект. Масса пружины колеблется путем простого гармонического движения, собственная частота которого увеличивается с уменьшением массы. Когда рассматриваются атомные массы, частота будет чрезвычайно высокой, поэтому при колебании молекул мы должны ожидать значительных квантовых эффектов.

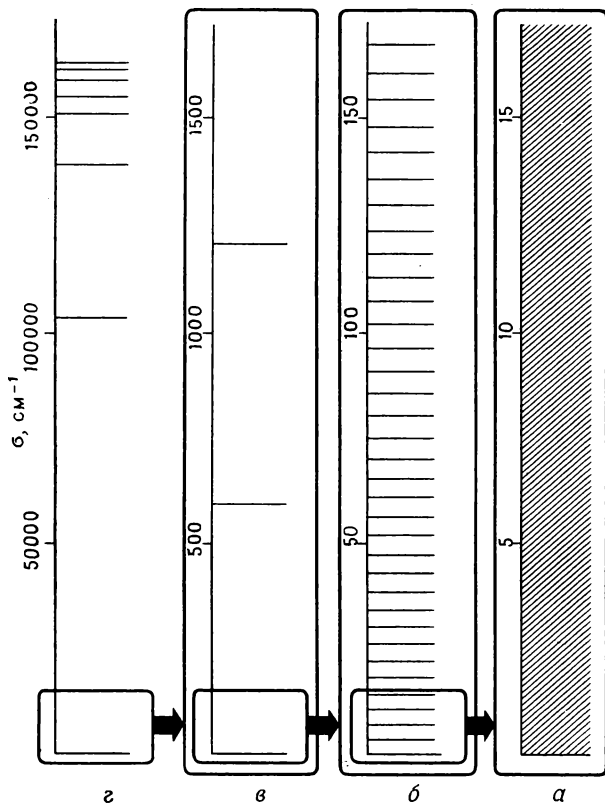


Рис. 5. Относительное разделение энергетических уровней атомов и молекул. Масштаб в см^{-1} (см. ниже).

а — уровни поступательной энергии; *б* — уровни вращательной энергии; *в* — уровни колебательной энергии; *г* — уровни электронной энергии.

Энергия, связанная с каждым типом движения, квантована. Когда мы начинаем размышлять над вращением молекул и энергией электронов в атомах и молекулах, мы должны учитывать роль квантовой теории, управляющей их поведением. На рис. 5 приведены некоторые примеры расположения энергетических уровней в типичных системах. Атомы и молекулы, свободно движущиеся в каком-то участке пространства, обладают поступательной энергией, которая может иметь любой уровень, показанный на рис. 5, *а*. Расстояние между соседними уровнями настолько мало, что для большинства целей можно не обращать внимания на квантованность поступательной энергии даже для атомов.

Молекула может вращаться с разными скоростями, и вращательная энергия соответствует уровням на рис. 5, *б*. Расстояние



Hg

Рис. 6. Спектр испускания света возбужденными атомами ртути.

между соседними уровнями мало, но пренебрегать им нельзя. Например, два нижних уровня вращательной энергии CO разделены примерно на 0,02 кДж/моль (единицы энергии рассмотрены на стр. 35).

Молекулы могут колебаться, уровни колебательной энергии определяются массой атомов и гибкостью химических связей между ними (рис. 5, в). Расстояние между соседними уровнями в CO довольно велико (25 кДж/моль), и эффекты квантования очень важны.

Энергия электронов в атомах типа водорода распределена по уровням, как показано на рис. 5, г. Поскольку электроны очень легки, можно ожидать, что их энергетические уровни будут гораздо сильнее разобщены, чем уровни колебательной энергии молекул. Рисунок показывает, что это действительно так. Расстояние между двумя низшими энергетическими уровнями в атоме водорода велико и составляет 1000 кДж/моль.

Только что приведенные данные выведены теоретически, однако существует множество экспериментальных доказательств квантованности энергии. Убедительное доказательство получено из прямого визуального наблюдения. На рис. 6 приведен спектр испускания света атомом, возбужденным в высокое энергетическое состояние (например, в пламени дуги). Как видно из рисунка, свет испускается в виде серии линий определенной частоты, что как раз и можно было ожидать для системы, энергия которой уменьшается от одного дискретного уровня к другому, как иллюстрируется на рис. 5, г, при этом избыток энергии испускается в виде излучения. Частоту ν или *волновое число* $\sigma = \nu/c$ испускаемого или поглощаемого излучения можно всегда рассчитать с помощью *частотного условия Бора*:

$$h\nu = E_{\text{верхний}} - E_{\text{нижний}} \quad (1.1)$$

Например, когда молекула спускается с одного вращательного уровня на другой (где вращается медленнее), она теряет энергию в количестве около 0,01 кДж/моль, что соответствует испусканию излучения с частотой $15 \cdot 10^{10}$ Гц или волновому числу 5 см^{-1} . Эта величина соответствует длине волны микроволнового излучения, т. е. вращательные переходы происходят в микроволновой части электромагнитного спектра.

Колебательные переходы обуславливают возникновение инфракрасного спектра и сами могут быть вызваны инфракрасным излу-

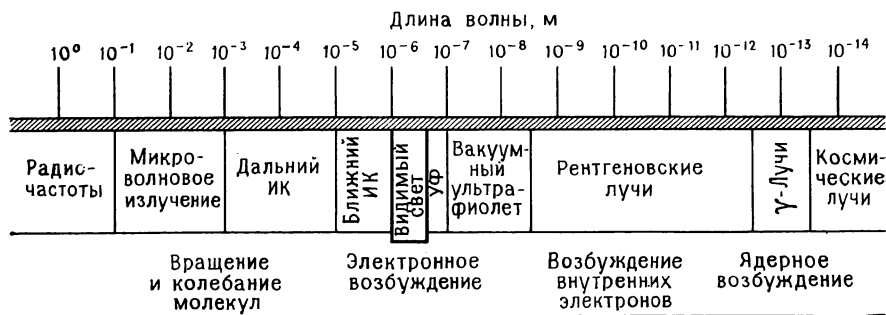


Рис. 7. Длина волны и тип электромагнитного излучения.

чением. Электронные переходы, при которых электроны сдвигаются из одной области атома или молекулы в другую, происходят в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Если тесно связанные внутренние электроны тяжелых атомов могут участвовать в переходе, то можно ожидать очень коротковолнового излучения. Это служит источником рентгеновских лучей. Еще более коротковолновое излучение соответствует гамма-лучам (γ -лучи). Их источником являются не атомные электроны, а само ядро; переходы компонентов ядер между их очень сильно разделенными квантовыми уровнями генерируют эту высокоэнергетическую проникающую радиацию.

Вклады, которые переходы разных типов вносят в спектр, приведены на рис. 7.

Ансамбли молекул. Большинство химических систем (например, раствор в колбе или человеческое тело) строится из очень большого числа атомов или молекул. Самой общепринятой мерой количества вещества является *моль*. Моль вещества содержит $6 \cdot 10^{23}$ молекул (более точные данные приведены в подразд. 1.А).

1.А. Моли. Сначала определим *элементарную единицу* вещества. Ею могут быть молекула, атом или какая-либо другая специфическая основная структура.

Затем определим число атомов точно в 12 г ^{12}C . Пусть это число будет L (оно называется *числом Авогадро*, но обозначено символом L потому, что впервые его определил Лошмидт).

Поэтому можно сказать, что 1 моль любого вещества — это такое его количество, которое содержит L элементарных единиц.

Например, элементарной единицей газообразного водорода является молекула H_2 . Если имеется L молекул, то мы должны иметь 1 моль водорода. Элементарной единицей кристаллического хлорида натрия является пара ионов Na^+Cl^- . Если имеется L таких пар,

то мы должны иметь 1 моль хлорида натрия. В каждом случае число элементарных единиц можно определить, измеряя массу образца M при условии, что известна *относительная молекулярная масса* (ОММ или «молекулярный вес») $M_{\text{отн}}$; тогда $N = M/M_{\text{отн}}$. Отметим, что *молярная масса* M — это масса 1 моля и что масса одной молекулы m равна $(M_{\text{отн}} \text{ г})/L$ или $(M_{\text{отн}} \text{ кг})/1000L$. Это часто записывается в виде $m = M_{\text{отн}} m_u$, где m_u — *единица атомной массы*; $1 m_u = 1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг. L определяли разными методами. Эти методы состояли в определении газовой постоянной и сравнении ее с постоянной Больцмана (гл. 1, стр. 42), в определении числа Фарадея и сравнении его с зарядом электрона (гл. 11, стр. 366) и в определении дифракции рентгеновских лучей ряда ионов в кристалле известной плотности (т. 2, гл. 22, задачи). Имеется также несколько устарелых методов, включая броуновское движение и распределение частиц в гравитационном поле.

Принятое значение числа Авогадро таково:

$$L = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Для грубых расчетов достаточно помнить, что $L \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Приведенные ниже примеры показывают, какое количество вещества составляет 1 моль:

1) 1 моль идеального газа или любого газа, ведущего себя как идеальный, занимает объем 24,5 л (24,5 дм³) при комнатной температуре и атмосферном давлении.

2) 1 моль воды (18 г) занимает 18 см³, а 1 моль этанола (46 г) — 58 см³.

3) 2 моля железа (112 г) — это около 1 куб. дюйма.

4) 1 моль хлорида натрия (58 г) — это конус высотой 2 см и диаметром 4 см. Щепотка соли — это около 10^{-3} моля.

Определив число молей, содержащихся в образце, сразу легко узнать его массу и относительную молекулярную массу компонентов образца. Например, если имеется 16 г образца кислорода с относительной молекулярной массой 32, то количество кислорода равно 0,5 моля. Отсюда, в свою очередь, следует, что этот образец содержит $3 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода.

При постоянном термическом возбуждении молекулы образца распределяются по энергетическим уровням, доступным для них. Одни молекулы занимают низшие энергетические уровни, другие — возбужденные уровни. Это особенно легко видеть в случае колебательного движения (рис. 5, в).

Можно ожидать, что при очень низких температурах все молекулы образца будут занимать низший колебательный уровень, соответствующий отсутствию колебательного движения. Нагревание образца стимулирует колебание некоторых молекул. Переходы вверх по «лестнице» энергетических уровней соответствуют пере-

ходу к более сильно выраженному движению (большая амплитуда колебания). Чем теплее образец, тем выше расположены молекулы на этой лестнице. Не все достигают высших уровней: молекулы преимущественно находятся в низших, менее богатых энергией состояниях, однако «хвост» распределения молекул с ростом температуры делается длиннее и проникает в область высоких энергетических уровней (рис. 8).

Формула для расчета заселенности доступных уровней известна под названием *распределения Больцмана*. Она связывает отношение числа атомов в состояниях i и j с энергиями E_i и E_j :

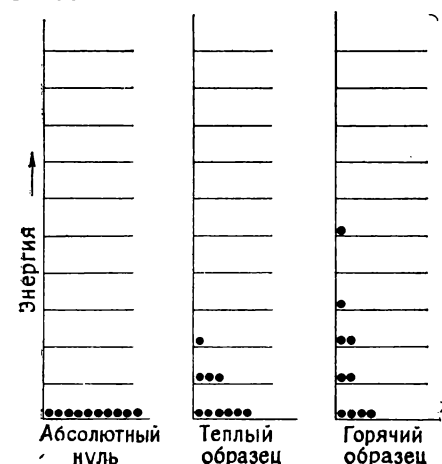
$$N_i/N_j = \exp [-(E_i - E_j)/RT]. \quad (1.2)$$

В этом выражении R — *газовая постоянная* — еще одна фундаментальная постоянная, имеющая значение $8,3 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$, T — температура, измеренная в *абсолютной шкале*; она связана с температурой t , измеряемой в градусах Цельсия, соотношением $T(\text{К}) = 273,15 + t(^{\circ}\text{C})$, где К означает *кельвин*.

Вначале рассмотрим распределение атомов по их электронным состояниям. Какая доля атомов находится в первом возбужденном электронном состоянии в образце атомарного водорода при комнатной температуре (25°C , т. е. 298К)? Первое возбужденное состояние водорода лежит на $1000 \text{ кДж}/\text{моль}$ выше основного состояния. При комнатной температуре $RT \approx 2,5 \text{ кДж}/\text{моль}$. Следовательно,

$$\frac{N \text{ (первое возбужденное электронное состояние)}}{N \text{ (основное электронное состоянии)}} = \exp \left\{ -1000 \text{ кДж}/\text{моль} / 2,5 \text{ кДж}/\text{моль} \right\} = e^{-400} \approx 10^{-174}.$$

Таким образом, практически весь образец при комнатной температуре находится в основном электронном состоянии. Заселенность



возбужденного состояния возрастает до $\sim 1\%$ только тогда, когда температура поднимается до $10\,000 \text{ К}$. Однако нельзя делать вывод, что рассматривать химию электронно-возбужденных атомов нет необходимости. Очень высокие температуры достигаются в выхлопных трубах ракет при взрывах; значительные концент-

Рис. 8. Зависимость заселенности энергетических уровней от температуры.

рации возбужденных состояний могут быть также получены при поглощении света и разрыве связей. *Больцмановское распределение применимо только к системам, находящимся в термическом равновесии.*

Колебательные уровни молекул ближе друг к другу, чем электронные, однако при нормальных температурах обычно почти все молекулы находятся в основном колебательном состоянии. Возьмем для примера окись углерода CO. Разница в энергиях уровней составляет 25 кДж/моль, поэтому при комнатной температуре заселенности первого возбужденного и основного состояний находятся в соотношении

$$\frac{N \text{ (первое возбужденное колебательное состояние)}}{N \text{ (основное колебательное состоянии)}} = \\ = \exp \left\{ -25 \text{ кДж/моль} / 2,5 \text{ кДж/моль} \right\} = e^{-10} \approx 5 \cdot 10^{-5}.$$

Это значит, что только 0,005% или $3 \cdot 10^{19}$ молекул на каждый моль любого образца будет находиться в первом возбужденном состоянии.

Вращательные состояния располагаются много ближе друг к другу, поэтому при комнатной температуре значительная часть молекул вращается с высокой скоростью. Непосредственное применение больцмановского распределения для CO дает

$$\frac{N \text{ (первое возбужденное вращательное состояние)}}{N \text{ (основное вращательное состояние)}} = \\ = \exp \left\{ -0,02 \text{ кДж/моль} / 2,5 \text{ кДж/моль} \right\} = e^{-0,01} \approx 0,99.$$

Этот расчет не совсем верен, так как первый вращательный возбужденный уровень на самом деле включает три состояния одинаковой энергии. Такая сложность возникает из-за того, что, согласно квантовой теории, в этом состоянии молекула может вращаться в плоскостях, ориентированных в трех различных направлениях в пространстве. Поскольку все три ориентации равновероятны, отношение заселенностей будет $3 \cdot 0,99$, или $\sim 2,9$. Итак, в первом вращательном возбужденном состоянии находится *больше* молекул, чем в основном состоянии. Следующий вращательный уровень представляет собой пять равноэнергетических состояний, так как квантовая теория предсказывает пять плоскостей вращения. Так как он расположен на 0,10 кДж/моль выше по энергии, чем основное состояние, то относительная заселенность будет

$$\frac{N \text{ (второе возбужденное вращательное состояние)}}{N \text{ (основное вращательное состояние)}} = 5 \exp(-0,10/2,5) \approx 4,8.$$

Распределение заселенностей при комнатной температуре иллюстрируется на рис. 9.

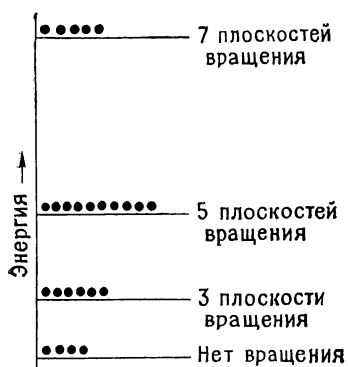


Рис. 9. Заселенность вращательных энергетических уровней линейной молекулы.

Когда рассматривается распределение молекул по их поступательным (трансляционным) состояниям, больцмановское распределение принимает особый вид. В случае газа с невзаимодействующими частицами каждый энергетический уровень соответствует различной кинетической энергии и по-

этому разным скоростям. Это означает, что формула Больцмана может быть использована для предсказания числа молекул, имеющих разные скорости при некоторой температуре T . Распределение по скоростям называется *распределением Максвелла — Больцмана*, его особенности иллюстрируются на рис. 10 и 11. На рис. 10 показано распределение молекул по скоростям при двух сильно различающихся температурах; отметим, что «хвост», направленный к высоким скоростям, гораздо длиннее при высокой температуре. На рис. 11 показано, как скорости молекул зависят от массы; распределение по скоростям дано для составных частей воздуха при 25°C . Более легкие молекулы в среднем движутся быстрее бо-

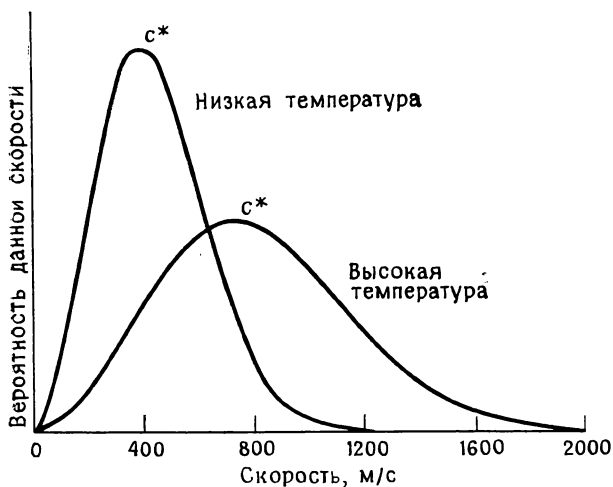


Рис. 10. Распределение молекулярных скоростей по Максвеллу — Больцману при двух температурах.

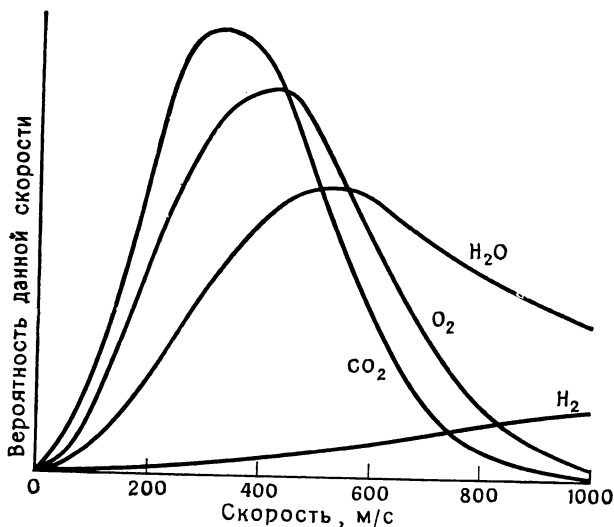


Рис. 11. Зависимость распределения молекулярных скоростей от молекулярных масс. Приводятся скорости при комнатной температуре.

лее тяжелых, но даже молекулы двуокиси углерода перемещаются со скоростью ~ 700 м/с.

Из распределения Максвелла — Больцмана следует важный вывод о средней кинетической энергии газообразных частиц, каждая из которых имеет массу m . Кинетическая энергия одной частицы равна $\frac{1}{2}mv^2$. Различные молекулы движутся с разными скоростями, и, чтобы вычислить среднюю кинетическую энергию 1 моля частиц, мы должны знать, какая часть всех молекул имеет каждую данную скорость v . Это можно рассчитать из распределения Максвелла — Больцмана; конечный результат таков:

$$\text{средняя поступательная кинетическая энергия} = \frac{3}{2}RT.$$

Этот результат является выражением *теоремы равного распределения*, известной в классической физике. Согласно ей, *средняя энергия различных способов движения* равна $\frac{1}{2}RT$. В случае газа имеются три способа поступательного движения (соответствующих движению вдоль трех перпендикулярных осей), поэтому можно ожидать, что общая средняя кинетическая энергия будет $\frac{3}{2}RT$, как найдено выше. Теорема также указывает, что вращающиеся молекулы могут иметь энергию $\frac{1}{2}RT$ для каждой оси вращения, и

поэтому, как ожидается, средняя энергия вращения метана (тремя способами) будет равна $\frac{3}{2}RT$. Эта теорема позволяет также предположить, что средняя колебательная энергия связи равна RT ($\frac{1}{2}RT$ для кинетической и $\frac{1}{2}RT$ для потенциальной энергии), однако вряд ли это будет подтверждено на практике, поскольку теорема равного распределения, основанная на классической физике, неприменима, когда квантовые эффекты велики.

Хотя теорема равного распределения иногда неприменима, все же часто можно использовать ее вывод о том, что средняя тепловая энергия имеет величину порядка RT , и величина $RT \approx 2,5$ кДж/моль будет нашей меркой для оценки величины тепловых эффектов при комнатной температуре.

Единственным сомнительным моментом в применении распределения Больцмана является определение числа состояний, соответствующих данному энергетическому уровню. Некоторые правила, с помощью которых это можно сделать, будут рассмотрены позднее (часть 2). Эта малосущественная проблема не должна затмевать весьма важный характер формулы распределения Больцмана. Формула показывает, что распределение атомов и молекул по энергетическим уровням есть экспоненциальная функция, что большее число состояний заселено, если они сближены друг с другом в сравнении с RT (подобно вращательным и поступательным состояниям), нежели если они сильно удалены друг от друга (подобно колебательным и электронным состояниям), и что большее число уровней занято при высоких, а не при низких температурах. Экспоненты очень часто встречаются в химии. Например, многие реакции протекают со скоростью, зависимость которой от температуры включает множитель $(-\Delta E/RT)$; этот множитель можно связать с больцмановским распределением.

Общая применимость распределения Больцмана для некоторых типичных распределений по энергетическим уровням показана на рис. 12. Этот рисунок и рис. 10 содержат всю информацию, необходимую на данной стадии.

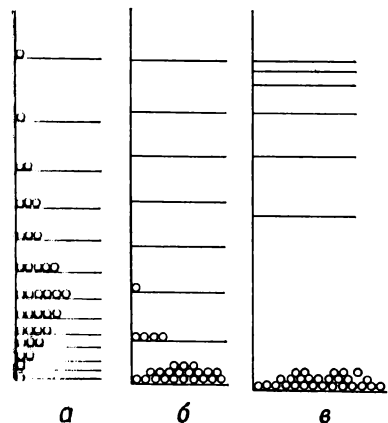


Рис. 12. Больцмановское распределение для энергетических уровней разных типов.

a — вращательный; *b* — колебательный; *в* — электронный.

Ассоциация атомов и молекул. Атомы в молекулах связаны друг с другом электростатическими силами.

Простейшим типом связи между атомами является *ионная связь*. Она образуется, когда один или большее число электронов переходит от одного атома к другому, и получившиеся ионы связываются за счет прямого кулоновского притяжения. Типичный пример — NaCl , образующийся при соединении катионов Na^+ и анионов Cl^- . Ионное связывание, как и в указанном примере, часто приводит к образованию обширных ионных агрегатов и ионных кристаллов.

Другой предельный тип связи — *ковалентная связь*. В ее основе лежит разделение электронных пар, и простейшим примером является связь между атомами водорода в молекулярном водороде. Когда электроны поделены поровну, молекула *неполярна* (подобно водороду или хлору). Когда электронная пара локализуется ближе к одному атому, чем к другому, молекула *полярна* (например, H_2O , в которой отрицательный заряд находится преимущественно на атоме кислорода, а положительный — на атомах водорода).

Ковалентно связанные молекулы часто являются дискретными единицами, например N_2 или H_2O , которые тем не менее могут быть очень большими (как в случае фермента на рис. 3). В некоторых случаях ковалентные связи простираются, в сущности, до бесконечности, например, кристалл алмаза можно рассматривать как огромную простую ковалентную молекулу.

Ковалентные молекулы конgregateются в жидкости и твердые вещества. Это указывает на существование сил притяжения между ними, несмотря на то что их нормальные валентности насыщены. Эти *вандерваальсовы силы* имеют электромагнитное происхождение и возникают различными путями. В некоторых случаях притяжение молекул друг к другу обусловлено их полярностью. Иногда этому способствует образование водородных связей (как в молекуле воды). В случае неполярных молекул типа N_2 или бензола быстрые случайные флуктуации электронных облаков могут вызвать образование кратковременных электрических диполей, достаточно сильных, чтобы при довольно низких температурах эти вещества существовали в стабильном твердом состоянии.

2. Состояние материи

Поверхностный осмотр привычного мира позволяет сделать вывод о существовании трех состояний материи: твердого, жидкого и газообразного. Более тщательное изучение показывает, что некоторые твердые вещества могут существовать в различных кристаллических формах (например, алмаз и графит). Термин *фаза* применим ко всем этим разным формам. Таким образом, можно гово-

речь о твердой, жидкой и газовой фазах вещества, а также о различных его твердых фазах. В редких случаях даже жидкое состояние вещества можно подразделить на разные фазы с резко различающимися свойствами.

Твердое состояние. Чистое твердое вещество может существовать в виде кристаллов или стекол (рис. 13). Встречаются также тонкие аморфные («бесформенные») порошки, однако во многих случаях они есть не что иное, как тонко измельченные кристаллы.

Кристаллы образуются под влиянием ионного и ковалентного связывания и вандерваальсовых сил. Структура кристаллов, состоящих из ионов (и, следовательно, внешний вид кристалла, или *морфология*), в значительной степени определяется геометрическими факторами совместной упаковки ионов разных размеров, которая приводит к почти бесконечно протяженному симметричному образованию. Тот факт, что кристаллы не рассыпаются, можно связать с трудностью одновременного разрыва большого числа связей. В реальных кристаллах имеются нарушения однородной структуры, называемые *дефектами*, и кристаллы растрескиваются,

когда эти дефекты распространяются по ним под действием, например, напряжения.

Агрегаты ковалентных молекул (которые называются *молекулярными кристаллами*, если молекулы образуют периодические симметричные структуры; однако могут быть также аморфные конгломераты типа масла) часто можно разрушить умеренным нагреванием. Теплота может вызвать молекулярное движение, достаточное для преодоления слабых межмолекулярных сил, поэтому такие агрегаты имеют низкие температуры плавления и кипения.

В некоторых случаях вандерваальсово притяжение настолько слабо, что кристаллы фактически

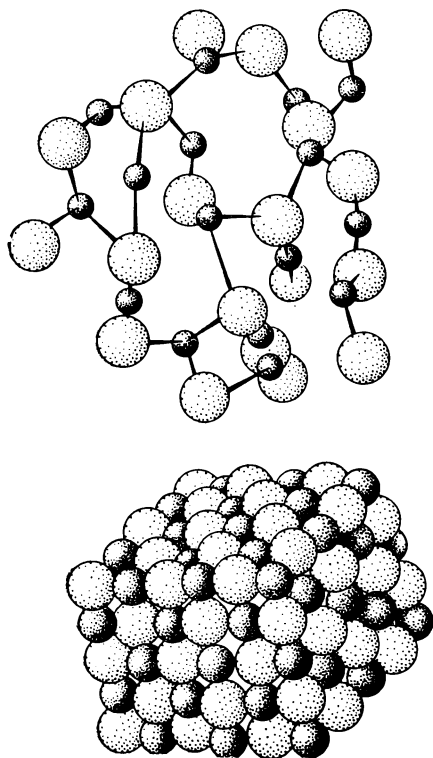


Рис. 13. Расположение атомов в стеклообразном и кристаллическом твердых веществах.

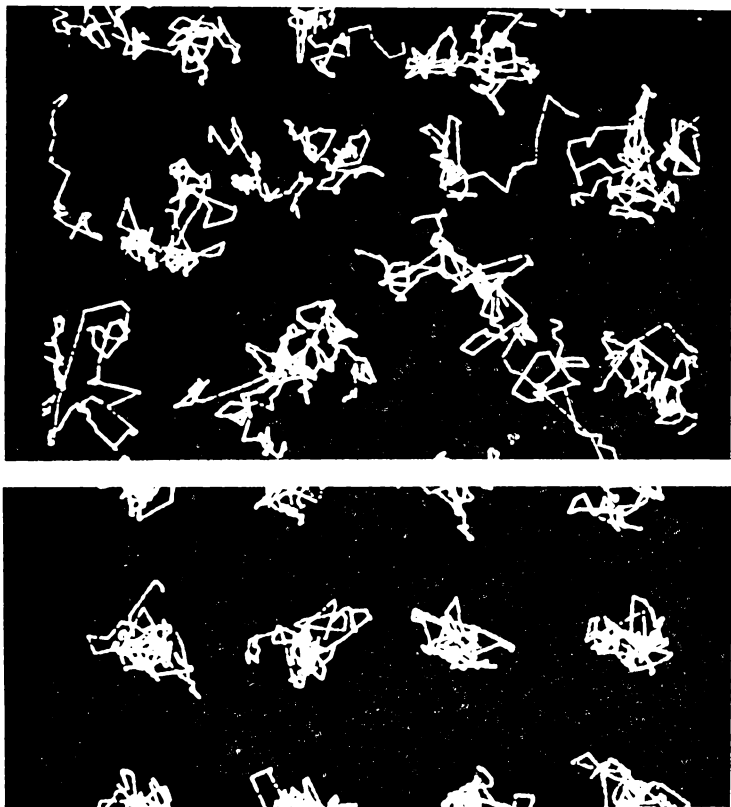


Рис. 14. Рассчитанные пути молекул в твердом веществе и при температуре чуть выше точки плавления (В. J. Alder). Отметим, что в последнем случае молекулы движутся из одной области локализации в другую.

не обладают твердостью. Примеры можно найти среди *жидких кристаллов*, которые представляют собой скопление выстроенных в ряд, часто по прямой линии, молекул и способны течь как жидкость.

Металлы представляют собой специфический тип кристаллических образований, поскольку они состоят из катионов (например, Cu^{2+}), погруженных в «море» электронов (электронный газ). Их электро- и теплопроводности обусловлены подвижностью электронного «моря». Их ковкость и эластичность (способность катионов двигаться под давлением и задерживаться на новом месте) можно связать с легкостью, с которой электронный газ приспособливается к образованию различных типов связей.

Жидкое состояние. При нагревании твердого вещества составляющие его молекулы, атомы или ионы начинают колебаться с большей амплитудой и при некоторой температуре, *точке плавления*, начинают двигаться, меняя свое местонахождение в кристаллической решетке. На рис. 14 показан смоделированный с помощью ЭВМ процесс плавления для случая двумерного кристалла. Выше точки плавления молекулы движутся настолько интенсивно, что понятие «кристаллическая решетка» теряет смысл и образец становится подвижной и почти бесструктурной жидкостью.

Упорядоченная структура твердого вещества может утрачиваться не полностью. В случае воды, например, жидкость можно представить как совокупность льдообразных участков, разделенных бесструктурными зонами. Эти структуры постоянно образуются и разрушаются, так что в один момент времени данная молекула воды может находиться в льдообразном окружении, а в другой — в бесструктурной зоне. Это показано на рис. 15.

Главной характеристикой жидкостей является их способность течь. Сильновязкие жидкости, такие, как стекло и расплавленные полимеры, текут только очень медленно, так как их большие молекулы перепутаны друг с другом. Подвижные жидкости типа бен-

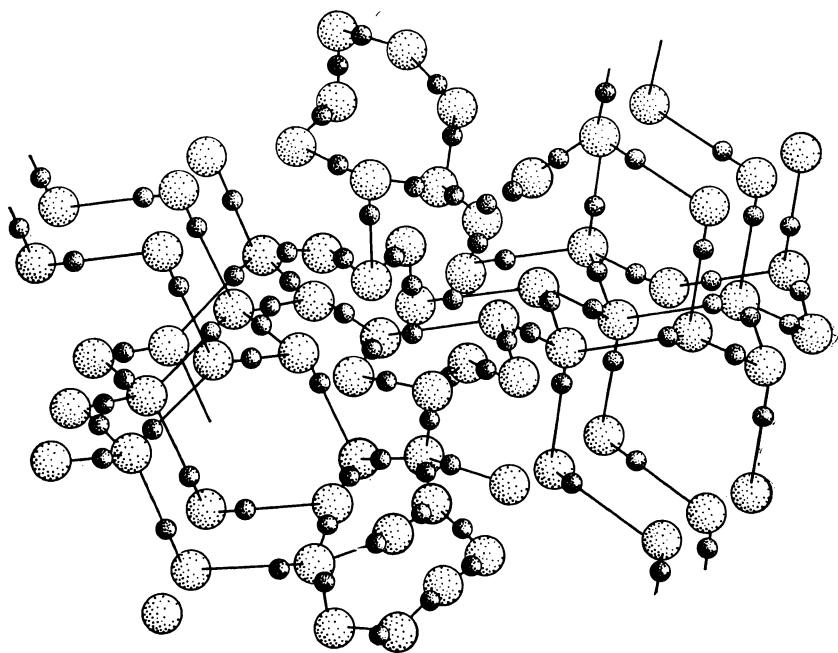


Рис. 15. Изображение структуры жидкой воды, состоящей из смеси льдообразных и аморфных участков.

зола имеют низкую вязкость. Вода более вязкая, чем бензол, так как ее молекулы прочно связаны между собой и это уменьшает текучесть.

Можно ожидать, что вязкость будет уменьшаться с увеличением температуры, поскольку молекулы будут двигаться более энергично и, таким образом, легче избавляться от своих соседей, с которыми они были связаны. Поскольку при движении молекул из одной области в другую рвутся вандерваальсовы связи, можно предположить, что число молекул с энергией, достаточной для такого движения, подчиняется распределению Больцмана. Отсюда следует, что способность жидкости течь описывается выражением текучесть $\sim \exp(-\Delta E/RT)$,

где ΔE — затрачиваемая энергия. Вязкость — величина, обратная текучести, поэтому можно ожидать, что вязкость $\sim \exp(\Delta E/RT)$. (2.1)

Экспериментальные данные по зависимости от температуры согласуются с экспоненциальным законом и показывают, что энергия активации имеет тот же порядок величины, что и энергия связывания молекул (несколько кДж/моль; например, 11 кДж/моль для бензола и 3 кДж/моль для метана).

Ионные кристаллы часто растворяются в растворителях, которые могут образовывать электростатические ассоциаты с ионами. Например, вода состоит из полярных молекул, способных ассоциироваться с ионами и разрушать кристаллы вследствие *сольватации* (рис. 16). Если растворить ионный кристалл, то в растворе будут распределены ионы, окруженные растворителем; это будет *раствор электролита*. Такие растворы проводят электричество, так как под влиянием электрического поля ионы могут мигрировать.

В очень сильно разбавленном растворе катионы и анионы так далеки друг от друга, что взаимодействие между ними несущественно, однако при увеличении концентрации положительные катионы имеют тенденцию находиться вблизи отрицательных анионов, и наоборот. Это сказывается на электропроводности ионов и их способности вступать в реакции. В этом случае вместо концентрации ионов правильнее учитывать их эффективную концентрацию, т. е. *активность*. Позднее мы увидим, как концепции активности ионов в растворе можно дать точный и полезный смысл.

При еще более высоких концентрациях растворителя может не хватить для сольватации ионов и удержания их в разделенном состоянии. Тогда вновь образуется кристаллическая решетка, и соль выпадает в осадок.

Полезно иметь представление о строении растворов различных концентраций. В растворе концентрации 1 моль/дм³, который часто называют «одномолярным», 1 моль вещества растворен в до-

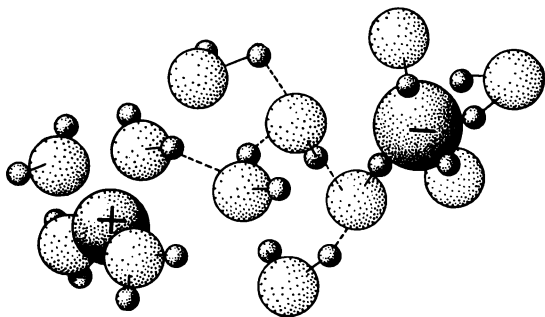


Рис. 16. Сольватация ионов в водном растворе.

статочном количестве растворителя, при этом получается 1 дм^3 (1 л , 1000 см^3) раствора. В случае одномолярного раствора хлорида натрия в воде среднее расстояние между противоположно заряженными ионами составляет примерно 1 нм ; этого достаточно, чтобы между ионами поместилось 3 молекулы воды. Под «разбавленным раствором» часто подразумевают концентрацию $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ($0,01$ -молярный) или меньше; в этом случае ионы разделены примерно 10 молекулами воды.

Иногда концентрацию выражают как «одномолярную» (1 моль/кг). Под этим термином понимают раствор, образованный растворением 1 моля вещества в 1 кг растворителя. Напомним, что, когда вместо «одномолярный» написано «1 моль/кг», 1 кг относится к количеству *растворителя*; в случае одномолярного раствора (1 моль/дм^3) 1 дм^3 относится к количеству *раствора*.

Неионные молекулы часто растворяются в неполярных или слабополярных растворителях с образованием *растворов неэлектролитов*. Типичный пример — раствор толуола в бензоле. Растворение протекает хорошо, если растворитель и растворяемое вещество имеют похожее строение, так как энергия молекул растворяемого вещества в чистой жидкости или твердом образце примерно равна их энергии в состоянии, когда они окружены молекулами растворителя.

Газообразное состояние. Слово «газ» означает «хаос». Мы представляем газ как рой молекул в постоянном хаотическом движении. Каждая частица движется по прямой линии с высокой скоростью до тех пор, пока она не ударится о частицу и отклонится от прямолинейного движения или пока она не столкнется со стенкой сосуда и либо отскочит рикошетом назад в объем сосуда, либо вонзится в стенку, а затем будет выбита оттуда вследствие колебания стенки или захвачена другой молекулой.

В газе среднее расстояние между молекулами обычно намного превышает их диаметр. Это значит, что межмолекулярные силы играют лишь небольшую роль по сравнению с кинетической энер-

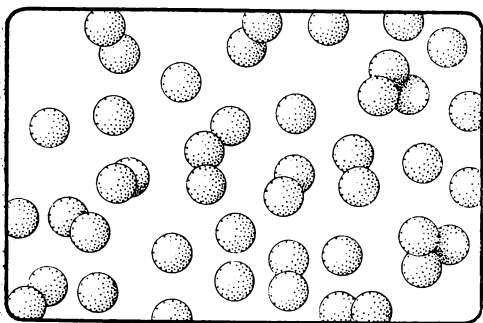
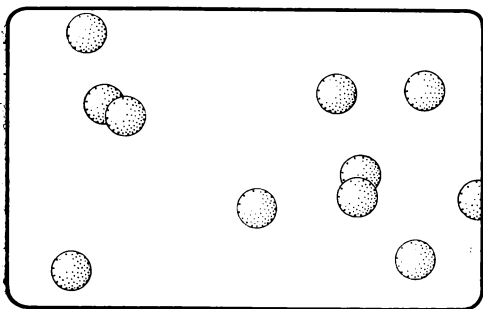
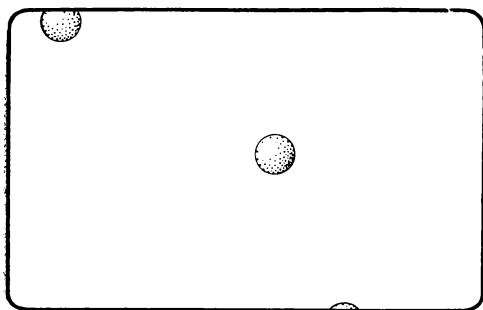


Рис. 17. Образец газообразного аргона при 0,01 атм (вверху), 1 атм (в середине) и 100 атм (внизу). На рисунках представлено число молекул в пластинке толщиной 5 нм.

гией поступательного движения. На рис. 17 приведена масштабная диаграмма образца аргона при комнатной температуре и различных давлениях. Из рисунка можно сделать вывод, что при низком давлении (0,01 атм) межмолекулярными силами, вероятно, можно пренебречь, они становятся ощутимыми при нормальном давлении (1 атм) и очень существенными при высоких давлениях (100 атм).

Эксперимент показывает, что при достаточно низком давлении все газы удовлетворяют закону идеального газа:

$$pV = nRT, \quad (2.2)$$

где p — давление, V — объем, n — количество газа, T — абсолютная температура.

При высоких давлениях

наблюдаются отклонения от этого закона, но при постепенном снижении давления реальные газы начинают все лучше и лучше подчиняться ему. При уменьшении давления межмолекулярные силы значительно ослабевают, и предельным состоянием, которое называют *идеальным* или *совершенным газом*, является такое, в котором молекулы движутся свободно без всякого взаимодействия. Такая модель газа лежит в основе *кинетической теории*, которая рассматривает газ как множество обладающих массой точек, находящихся в постоянном движении.

Из кинетической теории газов можно очень просто вывести ряд интенсивных заключений. Наиболее важным является отношение между средней скоростью и температурой газа. Его можно очень легко вывести из того факта, что средняя кинетическая энергия газа равна $\frac{3}{2}RT$ (стр. 24). В молекулярной форме кинетическая энергия 1 моля газа равна $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle L$ (L — число Авогадро, $\langle v^2 \rangle$ — средняя величина v^2 и v — скорость).

Приравнивание этих двух выражений дает

$$\langle v^2 \rangle = 3RT/mL.$$

Назовем $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ средней скоростью (более точное название *среднеквадратичная скорость*):

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3RT/mL}. \quad (2.3)$$

Видно, что средняя скорость увеличивается пропорционально квадратному корню из температуры. Отношение R/L встречается очень часто; оно называется *постоянной Больцмана* и обозначается буквой k .

Типичная средняя скорость, рассчитанная по этой формуле для комнатной температуры, составляет 1,3 км/с для гелия и 350 м/с для двуокиси углерода (соответственно 10^{13} и 10^{12} молекулярных диаметров в секунду).

Из установленной связи между скоростью и температурой можно сделать ряд важных выводов. Один из них касается числа столкновений молекулы газа в секунду; это число называется *частотой столкновений* z . Грубая оценка показывает, что при комнатной температуре и атмосферном давлении молекула кислорода испытывает $6 \cdot 10^9$ столкновений каждую секунду. Расстояние, которое молекула пролетает до столкновения, называется *средней длиной свободного пробега* λ . Поскольку молекулы сталкиваются с частотой z и движутся со скоростью $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$, сразу получаем, что $\lambda \sim (\sqrt{\langle v^2 \rangle})/z$. При комнатной температуре и атмосферном давлении значение λ для кислорода равно 70 нм (200 диаметров столкновений).

Преобразование материи. В связи с физическими и химическими преобразованиями материи возникают два вопроса. Во-первых, могут ли они происходить и, во-вторых, как быстро они происходят?

Второй вопрос рассматривается в химической кинетике и на более фундаментальном уровне в динамике молекулярных реакций. Однако на данной стадии можно построить элементарную модель реакции, рассматривая ее как столкновение двух частиц с энергиями, достаточными для разрыва и образования связей. Вы-

ражение для скорости такого процесса можно получить следующим образом.

Частота столкновений равна z . Вероятность того, что энергия столкновения будет достаточна для того, чтобы произошла реакция, определяется распределением Больцмана. Поэтому, если E_a — необходимая энергия (*энергия активации реакции*), то скорость определяется соотношением

скорость реакции \approx (скорость столкновения) \times (вероятность того, что столкновение даст достаточную энергию);

таким образом,

$$\text{скорость} \approx z(T) \exp(-E_a/RT). \quad (2.4)$$

Частота столкновений зависит от температуры, но обычно преобладает зависимость экспоненты, т. е. больцмановского фактора, от температуры. Приведенное выражение называется *законом Аррениуса*; оно часто соблюдается на опыте и часто является наилучшим приближением к реальной ситуации.

Ответ на первый вопрос — *может ли* изменение произойти? — предмет рассмотрения *термодинамики*. Термодинамика рассматривает возможность преобразования энергии; выводы делаются на основании трех законов термодинамики.

Первый закон утверждает, что энергия не может быть ни создана, ни уничтожена. Таким образом, при любом изменении общее количество энергии сохраняется.

Второй закон дополняет это утверждение. В нем вводится еще одно свойство системы — *энтропия*; она используется в качестве критерия для выяснения вопроса, имеет ли данная система естественную тенденцию к данному преобразованию (например, переход тепла от горячего к холодному, коррозия железа и т. п.).

Энтропия системы определяется способом, по которому составляющие эту систему молекулы распределяются по доступным энергетическим уровням; ее можно рассчитать, зная эти уровни. Такую важную связь между идеями квантовой теории и термодинамики устанавливает *третий закон*.

3. Сила, давление и энергия

Представления о силе, давлении и энергии встречаются повсюду в химии, поэтому необходимо хорошо знать смысл единиц их измерения.

Если вы сможете вообразить силу, необходимую для такого движения массы в 1 кг, чтобы ее скорость возрастала на 1 м/с (это значит, что, если масса первоначально находилась в состоянии покоя, она должна иметь скорость 1 м/с через 1 с, 2 м/с через 2 с и

т. д.), то вы будете иметь некоторое представление об основной единице силы, называемой *ньютон* ($1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2$). Например, если данную книгу, которая имеет массу около 1 кг, сбросить вниз, то она будет падать с ускорением $9,8 \text{ м}/\text{с}^2$ (гравитационное ускорение g), т. е. на нее будет действовать сила в $9,8 \text{ Н}$. Если вы хозяин данной книги, то вы можете это экспериментально наблюдать. Небольшое яблоко на дереве испытывает действие силы около 1 Н .

Представив, что сила в 1 Н действует на площадь 1 м^2 , мы получим основную единицу давления. При количественных расчетах давление выражается в $\text{Н}/\text{м}^2$. Иногда эта единица называется *паскалем* ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н}/\text{м}^2$), но этот термин не общепринят. Важной единицей давления является *атмосфера* (атм). По международному соглашению 1 атм точно равна $101\,325 \text{ Н}/\text{м}^2$, но для приближенной (тем не менее достаточно точной) оценки числовых значений физических величин достаточно запомнить, что $1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Н}/\text{м}^2$.

Чтобы почувствовать, что такое давление в 1 атм , можно, например, представить себе давление, оказываемое столбом ртути в барометре: столб ртути высотой 760 мм оказывает давление в 1 атм . Использование ртутных барометров послужило причиной для двух других мер давления. Во-первых, это *миллиметры ртутного столба*, обозначаемые мм рт. ст. ; в этих единицах $1 \text{ атм} \equiv 760 \text{ мм рт. ст.}$ Во-вторых, это *торр* (название в честь Торричелли, который изобрел барометр). Торр — просто другое название для мм рт. ст. , таким образом, $1 \text{ атм} \equiv 760 \text{ торр}$. Давление измеряют также в *барах*: $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Н}/\text{м}^2$, т. е. $1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм}$. Эта единица и ее производное килобар (кбар) широко используются в химии высоких давлений и геохимии.

Единицей измерения энергии является *джоуль* (Дж). По формальному определению, 1 Дж — это энергия, необходимая для продвижения на 1 м навстречу противодействующей силе в 1 Н ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$). Имеется несколько путей представления величины этой единицы энергии. Например, чтобы поднять данную книгу на 1 м в воздухе, требуется затратить энергию около 10 Дж . На каждое биение человеческого сердца расходуется около 1 Дж энергии. Когда 1 кДж энергии рассеивается в виде теплоты в 50 см^3 воды, ее температура повышается на 5°C . Это значит, что для приготовления небольшой чашечки кофе требуется около 15 кДж энергии.

Часто пользуются и другими единицами энергии. Одна из наиболее употребляемых — *термохимическая калория* (кал). Она равна $4,184 \text{ Дж}$; таким образом, пересчет сделать легко. В литературе по химии чаще всего энергия приводится в $\text{ккал}/\text{моль}$ (килокалории на моль); ее легко перевести в $\text{кДж}/\text{моль}$, умножив на $4,184$.

Еще одна единица — *электрон-вольт* (эВ). Это энергия, приобретаемая электроном, когда он ускоряется потенциалом в 1 В .

В химии лучше говорить об 1 моле электронов, тогда можно подсчитать, что $1 \text{ эВ} \approx 100 \text{ кДж/моль}$ или точно $96,49 \text{ кДж/моль}$.

В первом разделе настоящей главы мы узнали, что спектральные линии возникают в результате переходов между энергетическими уровнями. Поскольку энергия перехода может быть связана с частотой соотношением Бора (стр. 18), в некоторых случаях энергию можно выразить через эквивалентную частоту или *волновое число* $\sigma = \nu/c$; при этом $1000 \text{ см}^{-1} \equiv 12,5 \text{ кДж/моль}$.

Часть 1. Равновесие

1 Свойства газов

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Написать *уравнение состояния* для идеального газа [уравнение (1.1.1)] и применить его для предсказания изменений давления, объема и температуры (стр. 38).

2. Определить *парциальное давление* газа в смеси и соотнести его с *мольной долей* компонента (стр. 42).

3. Сформулировать, чем *реальные газы* отличаются от идеального газа (стр. 44), и интерпретировать зависимость *давление* — *объем* для газов (стр. 45).

4. Определить термины *изотерма* (стр. 38), *фактор сжатия* (стр. 45), *давление пара* (стр. 47) и *критические константы* (стр. 48).

5. Объяснить физический смысл *уравнения состояния Ван-дер-Ваальса* [уравнение (1.4.1)] и связать его параметры с критическими константами газа (стр. 52).

6. Определить *приведенные переменные* газа (стр. 53) и сформулировать *принцип соответственных состояний*.

Введение

Первая цель этой главы — посмотреть, как можно описать состояние газа и как его свойства зависят от условий. Идеи, развиваемые здесь, лежат в основе расчетов, необходимых для предсказания и описания скорости и пути химических реакций.

Вторая цель — показать, каким образом строятся модели, описывающие поведение молекул. Это важно, потому что понимание поведения молекул позволяет объяснить вновь открываемые явления и оценить правдоподобность объяснений других авторов без очень длинных вычислений. Газы настолько просты, что они могут служить превосходным введением в этот метод.

1.1. Уравнение состояния. Идеальный газ

Эксперименты Бойля, Гей-Люссака и их преемников показывают, что давление (p), объем (V), температура (T) и количество (n) газов связаны соотношением

$$pV = nRT, \quad (1.1.1)^\circ$$

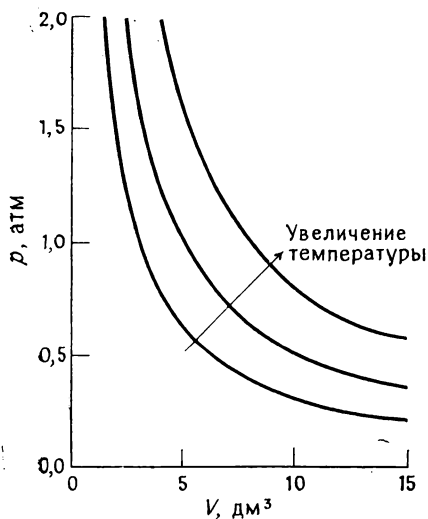


Рис. 1.1. Зависимость давление — объем для идеального газа при разных температурах.

и это соотношение соблюдается все более точно при последовательном уменьшении давления. R (газовая постоянная) является фундаментальной постоянной, не зависящей от природы газа. Газ, который точно подчиняется уравнению (1.1.1), называется *идеальным газом*. Все газы становятся идеальными при достаточно низких давлениях; таким образом, уравнение (1.1.1) является также *предельным законом* при описании реальных газов. Когда уравнение применяется к идеальному газу (под которым также будем подразумевать реальный газ, ведущий себя идеально), номер уравнения будет иметь надстрочный индекс «°».

Уравнение идеального газа называется *уравнением состояния*. Идеальный газ невозможно перевести в состояние (давление, объем, температура, количество), которое не удовлетворяло бы этому соотношению.

Уравнение состояния идеального газа выведено из экспериментальных наблюдений. Рассмотрим кратко его смысл и интерпретируем его с молекулярных позиций.

Реакция на давление. Закон Бойля. В 1661 г. Бойль под влиянием предположения его ассистента Таунли подтвердил, что при постоянной температуре *объем газа обратно пропорционален давлению*: *закон Бойля*: $V \sim 1/p$ или $pV = \text{const}$ (при $T = \text{const}$). (1.1.2)°

Отношение $p-V$ иллюстрируется на рис. 1.1. Каждая кривая соответствует одной температуре и называется *изотермой* («изо» означает «одинаковый»). Раньше эксперименты были грубыми, сейчас же мы знаем, что газы точно подчиняются этому закону только при низких давлениях.

Закон Бойля используется для предсказаний давления газа при изменении объема (и наоборот). Если p_i и V_i — начальные значения давления и объема, то конечные значения p_f и V_f должны удовлетворять условию

$$p_i V_i = p_f V_f \quad (T = \text{const}). \quad (1.1.3)^\circ$$

Пример (вопрос 1). Образец воздуха занимает 1 дм^3 (1000 см^3) при давлении 1 атм . а) Какой объем он займет при 10 атм ? б) Какое давление требуется, чтобы сжать его до 1 см^3 ?

Метод. Предположим идеальное поведение и поэтому используем уравнение (1.1.3) в виде а) $V_1 = (p_1/p_2)V_2$ и б) $p_1 = (V_1/V_2)p_2$.

Ответ. а) $V_1 = (1 \text{ атм}/10 \text{ атм}) \times (1 \text{ дм}^3) = 0,1 \text{ дм}^3 = 100 \text{ см}^3$; б) $p_1 = (1000 \text{ см}^3/1 \text{ см}^3) \times (1 \text{ атм}) = 1000 \text{ атм}$.

Комментарий. Маловероятно, чтобы газ вел себя идеально при 1000 атм , и поэтому второй результат должен быть только плохим приближением к истинной величине требуемого давления.

Объяснение этого закона состоит в том, что давление, оказываемое газом, возникает вследствие удара его молекул о стенки сосуда. Если объем уменьшить в два раза, то плотность молекул удвоится. За данный промежуток времени со стенками будут сталкиваться в два раза больше молекул, и поэтому результирующее давление удвоится. Следовательно, уменьшение объема в два раза приведет к увеличению давления в два раза, что согласуется с законом Бойля. При очень низких давлениях всеми межмолекулярными силами можно пренебречь, и при этом также легко увидеть, почему закон является *универсальным* в том смысле, что он применим ко всем газам (до тех пор, пока они ведут себя идеально) безотносительно к их химическому составу.

Реакция на температуру. Закон Гей-Люссака и Шарля. Тепловое расширение газов количественно было изучено вначале Шарлем (1787 г.), изобретателем водородного воздушного шара (который когда-то называли *шарльер*). Он измерил влияние теплоты на объем определенного количества газа, но свои результаты не опубликовал. Затем Гей-Люссак (1802 г.) изучил этот эффект более детально.

Наблюдения Гей-Люссака привели к заключению, что при постоянном давлении *объем газа увеличивается пропорционально температуре*. В то же время при постоянном объеме давление пропорционально температуре. Эти наблюдения в математической форме выглядят так:

закон Гей-Люссака: $V \sim T$ (при $p = \text{const}$),

$$p \sim T \text{ (при } V = \text{const).} \quad (1.1.4)^\circ$$

Здесь T — абсолютная температура (стр. 21). Абсолютная шкала была введена вследствие того, что при экстраполяции объема газа к очень низким температурам он становится отрицательным ниже $-273,15^\circ\text{C}$ (рис. 1.2). Это показывает, что величина $-273,15^\circ\text{C}$ должна рассматриваться как нижний предел температуры. В таком случае удобно измерять температуру от этого *абсолютного нуля*.

Распространение закона Гей-Люссака от комнатной температуры до -273°C является очень далекой экстраполяцией, поэтому

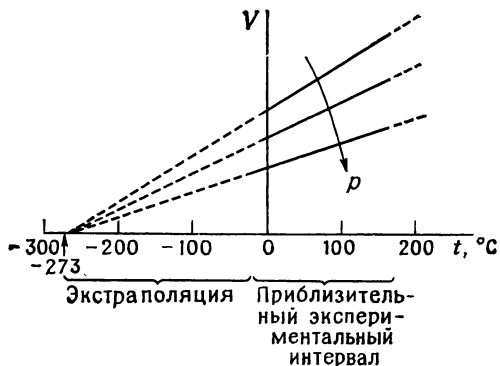


Рис. 1.2. Зависимость объем — температура для идеального газа при разных давлениях.

определение абсолютной шкалы этим путем кажется абсурдным. Тем не менее абсолютный нуль температуры имеет огромное теоретическое и физическое значение (например, абсолютная шкала входит в распределение Больцмана), поэтому впредь температуру отсчитывают в абсолютной шкале. Более широкое подтверждение абсолютной температурной шкалы дается в гл. 6.

Закон Гей-Люссака позволяет предсказать объем идеального газа, когда определенное его количество нагревается при постоянном давлении. Из уравнения (1.1.4) получаем

$$V_f = (T_f/T_i) V_i \quad (p = \text{const}). \quad (1.1.5)^\circ$$

Альтернативная формулировка позволяет предсказать давление, когда определенное количество газа нагревается при постоянном объеме:

$$p_f = (T_f/T_i) p_i \quad (V = \text{const}). \quad (1.1.6)^\circ$$

Пример (вопрос 1). В промышленном процессе азот должен быть нагрет до 500 К в сосуде постоянного объема. Если он поступает в сосуд, имея давление 100 атм и температуру 300 К, то какое давление будет наблюдаться при рабочей температуре?

Метод. Из-за отсутствия более подробной информации предположим идеальное поведение газа и используем уравнение (1.1.6).

Ответ. $p_f = (500 \text{ К}/300 \text{ К}) \times (100 \text{ атм}) = 167 \text{ атм}$.

Комментарий. Эксперимент показывает, что в этих условиях давление будет 162 атм, т. е. предположение об идеальном поведении газа очень хорошо оправдывается.

Объяснение закона Гей-Люссака состоит в том, что тепловая энергия может быть идентифицирована с молекулярным движением. Нагревание газа увеличивает среднюю скорость молекул. Если замкнутый объем поддерживать постоянным, то при нагревании молекулы чаще и с большей силой будут сталкиваться со стенками и на стенки будет действовать большая сила. При постоянном объеме происходит увеличение давления, оказываемого газом.

Почему давление увеличивается с температурой *линейно*? Ключом к ответу является зависимость средней скорости молекул

от квадратного корня из температуры (стр. 33). Давление возникает вследствие столкновений молекул со стенками, а число столкновений в секунду возрастает пропорционально скорости молекул. Однако сила давления на стенку во время столкновения определяется *моментом* молекулы, который также линейно зависит от скорости. Таким образом, как число столкновений, так и их эффективность увеличиваются с ростом скорости. Следовательно, можно сделать вывод, что давление возрастает как квадрат средней скорости и поэтому пропорционально температуре. Эта качественная аргументация будет заменена количественной в начальной главе части 3.

Зависимость от количества. Принцип Авогадро. Осталось еще рассмотреть лишь одно фрагментарное уравнение идеального газа, а именно зависимость от имеющегося количества газа. Авогадро предположил, что в одинаковых условиях температуры и давления *равные объемы идеальных газов содержат одинаковое число молекул*. Объем, занимаемый одним молем газа, называется *мольным объемом* и обозначается V_m .

Наблюдение показывает, что мольный объем идеального газа равен $22,4140 \text{ дм}^3$ ($22,4140 \text{ л}$, $2,24140 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$; запомнить надо число $22,4 \text{ дм}^3$) при давлении точно 1 атм и температуре 0°C ($273,15 \text{ К}$). Используя эту величину, с помощью других законов идеального газа можно предсказать объем, занимаемый любым количеством газа в любых условиях давления и температуры.

Объединение фрагментарных уравнений. Газовая постоянная. Три типа экспериментальных наблюдений, которые мы рассмотрели ($V \sim 1/p$, $V \sim T$ и $V \sim n$), являются частными выражениями уравнения идеального газа $pV \sim nT$. Единственно, что необходимо сделать,— это определить константу пропорциональности, или *газовую постоянную* R . Поскольку 1 моль газа занимает $22,4 \text{ дм}^3$ при 0°C и 1 атм , R можно выразить следующим образом:

$$R = pV/nT = \frac{(1 \text{ атм}) \times (22,414 \text{ дм}^3)}{(1 \text{ моль}) \times (273,15 \text{ К})} = 0,08206 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Хотя литры и атмосферы — используемые единицы размерности, необходимо также уметь работать с фундаментальными единицами: перевод атмосфер в $\text{Н}/\text{м}^2$ и т. д. приводит к выражению

$$\begin{aligned} R &= \frac{(1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н}/\text{м}^2) \times (2,2414 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3)}{(1 \text{ моль}) \times (273,15 \text{ К})} = \\ &= 8,3144 \text{ Н} \cdot \text{м}/(\text{К} \cdot \text{моль}) = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}). \end{aligned}$$

Для грубых оценок достаточно запомнить, что $R \approx 8 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

1.2. Смеси газов. Парциальные давления

До сих пор мы рассматривали только чистые газы. Для химии это слишком большое ограничение, поэтому обратимся к газовым смесям.

Предположим, что n_A молей некоторого идеального газа А вводится в контейнер объема V ; тогда, согласно уравнению состояния идеального газа, оказываемое им давление будет $p_A = n_A(RT/V)$. Если бы мы ввели n_B молей другого газа В в контейнер того же объема и той же температуры, то этот газ оказывал бы давление $p_B = n_B(RT/V)$. Но предположим, что газ В впущен в контейнер, который уже содержал газ А: каково будет общее давление?

В XIX столетии Дальтон* сделал наблюдение, которое ответило на этот вопрос. *Закон парциальных давлений Дальтона* устанавливает, что *давление, оказываемое смесью газов, ведущих себя идеально, является суммой давлений, оказываемых каждым взятым отдельно газом, занимающим тот же объем, что и данная смесь*. Это значит, что в приведенном примере общее давление равно

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B)(RT/V). \quad (1.2.1)^\circ$$

Закон Дальтона не ограничивается смесью только двух газов. Если смесь содержит газы А, В, С, ..., присутствующие в количествах n_A, n_B, n_C, \dots соответственно, то общее давление будет

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots, \quad (1.2.2)^\circ$$

где *парциальное давление* p_J компонента J дается выражением

$$p_J = n_J(RT/V), \quad J = A, B, C, \dots \quad (1.2.3)^\circ$$

Пример (вопрос 2). 1 моль азота и 3 моля водорода введены в контейнер объемом 10 дм³ при 298 К. Каковы парциальные давления и общее давление?

Метод. Предположим идеальное поведение и рассчитаем p_J на основе уравнения (1.2.3) и общее давление из уравнения (1.2.2).

Ответ. $p(N_2) = (1 \text{ моль}) \times [0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ К}) / (10 \text{ дм}^3) = 2,44 \text{ атм}$.

$$p(H_2) = 3 \times (2,44 \text{ атм}) = 7,32 \text{ атм}.$$

$$p = 2,44 \text{ атм} + 7,32 \text{ атм} = 9,76 \text{ атм}.$$

Другой способ вывода этого закона заключается в введении понятия *молярная доля* компонента J. Предположим, что мы имеем смесь газов А, В, ... в количествах n_A, n_B, \dots с общим объемом сме-

* Это Дальтон атомистической гипотезы, а также «дальтонизма», или цветослепоты, которой он страдал и которую описал. О нем говорили как об «индифферентном экспериментаторе, исключительно неразговорчивым и неспособном что-либо объяснить». По другой оценке: «В обществе он бывал редко, развлечений не имел, за исключением игры в шары по четвергам вечером». Было ли это источником атомистической гипотезы?

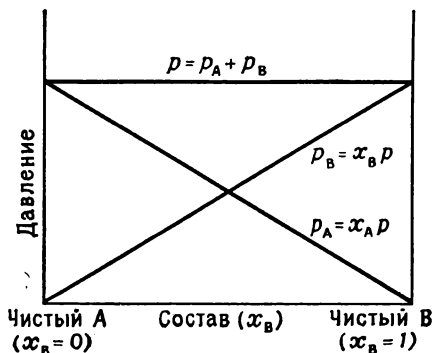


Рис. 1.3. Общее и парциальные давления смеси идеальных газов.

занимающего объем V при температуре T , составляет

$$p_J = n_J (RT/V) = x_J n RT/V. \quad (1.2.4)^\circ$$

Таким образом, *парциальное давление пропорционально мольной доле*. Поскольку сумма мольных долей равна единице, общее давление равно

$$p = p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots) n RT/V = n RT/V.$$

Это выражение является законом идеального газа для n молей газа независимо от его состава. На рис. 1.3 показано, как парциальные давления вносят вклад в общее давление двухкомпонентной системы при изменении мольной доли одного компонента от 0 до 1.

Пример (вопрос 2). Состав сухого воздуха на уровне моря в процентах массы приблизительно следующий: 75,52 N_2 ; 23,15 O_2 ; 1,28 Ar ; 0,046 CO_2 . Каково парциальное давление каждого компонента, если общее давление равно 1 атм? *Метод*. Предположим идеальное поведение и используем уравнение (1.2.4) в форме $p_J = x_J p$; это значит, что нужно найти мольную долю каждого компонента. Процентный состав по массе можно перевести в мольные доли, зная мольные массы $M(J)$ компонентов. Если компонента J содержится в количестве w_J процентов массы образца, то 100 г образца содержат w_J г этого компонента, и поэтому $n_J = w_J/M(J)$. Общее количество $n = w(N_2)/M(N_2) + w(O_2)/M(O_2) + \dots$, откуда мольная доля x_J компонента J равна $w_J/M(J)$, деленному на эту сумму.

Ответ. $w(N_2)/M(N_2) = (75,52 \text{ г})/(28,0 \text{ г/моль}) = 2,69$ моля.

$w(O_2)/M(O_2) = (23,15 \text{ г})/(32,0 \text{ г/моль}) = 0,72$ моля.

$w(Ar)/M(Ar) = (1,28 \text{ г})/(39,9 \text{ г/моль}) = 0,032$ моля.

$w(CO_2)/M(CO_2) = (0,046 \text{ г})/(44,0 \text{ г/моль}) = 0,001$ моля.

Общее количество в 100 г = 3,44 моля.

Мольные доли: $x(N_2) = 0,782$, $x(O_2) = 0,209$, $x(Ar) = 0,009$, $x(CO_2) = 0,0003$.

Парциальные давления: $p(N_2) = 0,782$ атм, $p(O_2) = 0,209$ атм и т. д.

Дальтон основывал свои выводы на экспериментах, которые он поставил в 1801 г., поэтому не нужно удивляться, что его закон

оказался только приближением. Реальные газы отклоняются от закона, и несоответствие может быть очень большим в условиях высокого давления или низкой температуры, когда межмолекулярные силы становятся значительными.

1.3. Отклонения от идеальности

Если газ не ведет себя идеально, то следует ожидать, что уравнение состояния для него будет отличаться от простого уравнения $pV = nRT$, характеризующего идеальный газ. Можно предположить, что газ нельзя охладить до нулевого объема или сжать так, чтобы он исчез, поскольку известно, что в некоторой области давления и температуры газы становятся жидкими и твердыми.

На микроскопическом уровне отклонения от идеальности объясняются взаимодействием между индивидуальными молекулами. Молекулы малы, но не бесконечно; поэтому можно ожидать, что они будут оказывать сопротивление действующему на них давлению. Конечно, заманчиво сделать вывод, что реальный газ сжать труднее из-за сопротивления молекул сжатию. Но нужно быть осторожным, так как необходимо помнить, что молекулы могут также притягиваться друг к другу. Притяжение обуславливает не сильную, но заметную когезию газообразных молекул, в результате которой газ переходит в подвижную жидкость. Притяжению молекул благоприятствует сжатие.

Какой процесс восторжествует? Легче ли сжимается реальный газ по сравнению с идеальным вследствие молекулярного притяжения или труднее из-за молекулярного отталкивания?

Проблема решается, если принять во внимание, что силы отталкивания начинают действовать только тогда, когда молекулы находятся в контакте: *силы отталкивания* являются силами ближнего действия. Следовательно, можно ожидать, что они будут преобладать, когда молекулы «прижаты» друг к другу (т. е. при высоком давлении). Силы притяжения эффективны на расстоянии нескольких молекулярных диаметров, поэтому можно ожидать, что они будут преобладать, когда молекулы большую часть времени находятся близко друг к другу, но не в «прижатом» состоянии (т. е. при умеренных давлениях). Отсюда следует, что при умеренных давлениях реальные газы сжимаются легче (преобладание притяжения), а при высоких давлениях — труднее (преобладание отталкивания), чем идеальные газы. При очень низких давлениях молекулы редко входят в контакт друг с другом и большую часть времени находятся далеко одна от другой, так что ни силы отталкивания, ни силы притяжения не играют заметной роли, т. е. наблюдается идеальное поведение.

Есть ли доказательства такого поведения реальных газов? Один из путей обнаружения неидеального поведения — построение гра-

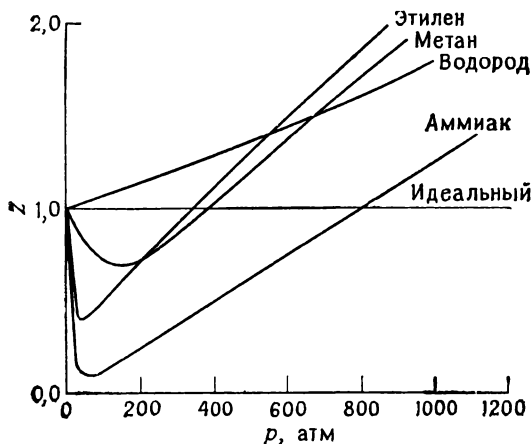


Рис. 1.4. Фактор сжатия $Z = pV_m/RT$ для различных газов.

фика зависимости фактора сжатия $Z = pV_m/RT$ от давления. Для идеального газа $Z=1$ при всех условиях, так что отклонение от единицы является мерой несовершенства.

Некоторые результаты по определению фактора сжатия для ряда реальных газов в большом интервале давлений и при постоянной температуре приведены на рис. 1.4. Можно видеть, что при очень низких давлениях все приведенные на рисунке газы имеют Z , близкий к единице, т. е., как и ожидалось, ведут себя идеально. При высоких давлениях все эти газы имеют $Z > 1$ (произведение pV_m больше, чем RT), т. е. их труднее сжать, чем идеальный газ. Это соответствует предположению, что в этой области преобладают силы отталкивания. При более низких давлениях некоторые из газов имеют $Z < 1$; это указывает на то, что преобладают силы притяжения дальнего действия, которым благоприятствует сжатие.

Отметим, что для некоторых газов (таких, как метан) заметное отклонение от идеальности наблюдается только при высоких давлениях. Это показывает, насколько хорошо уравнение идеального газа применимо к некоторым реальным газам. Однако можно также видеть, насколько сильно некоторые обычные газы (например, аммиак) отклоняются от идеальности даже при низких давлениях; поэтому, для того чтобы сделать успешные выводы, необходимо изучать несовершенство газов.

На следующей стадии анализа оставим фактор сжатия и рассмотрим в целом функцию pVT для реального газа. Один из способов сделать это состоит в том, чтобы выбрать серию температур и выяснить, как p зависит от V для каждой из них. Другими словами, нужно построить ряд экспериментальных изотерм. На рис.

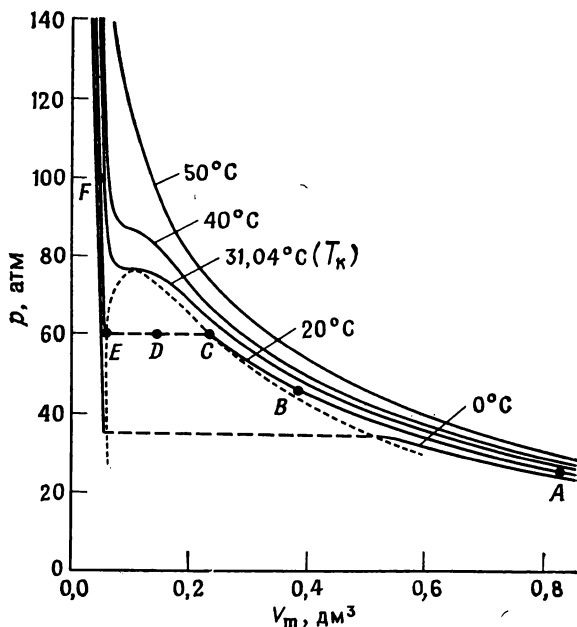


Рис. 1.5. Экспериментальные изотермы для двуокиси углерода.

1.5 это сделано на основе экспериментальных данных для двуокиси углерода.

При высоких температурах изотермы реальных и идеальных газов (показанные на рис. 1.1) не сильно отличаются. Изотермическое сжатие реального газа, которое соответствует движению вдоль одной из линий на рис. 1.5 справа налево (давление возрастает, а объем уменьшается), находится в приемлемом соответствии с законом Бойля. Тем не менее различия имеются, и можно полагать, что $pV_m = RT$ является только первым членом сложного выражения вида

$$pV_m = RT \{1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots\}. \quad (1.3.1)$$

Вследствие малой величины отклонений можно надеяться, что коэффициенты B' , C' и т. д. в этой области малы. На самом деле эксперимент показывает, что во многих случаях более подходящим является другое расширенное уравнение:

$$pV_m = RT \{1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots\}. \quad (1.3.2)$$

Оно известно под названием *вириального уравнения состояния* («вириальный» от латинского слова «сила»). Коэффициент $B(T)$ называется *вторым вириальным коэффициентом*, коэффициент

$C(T)$, который обычно значительно меньше, — третьим и т. д. Этот способ написания уравнения состояния нужно знать, однако, за исключением некоторых задач, мы подробно его рассмотрим в части 2.

При низких температурах наблюдается значительное отклонение от идеального поведения, в связи с этим необходимо понять смысл резких изменений хода кривых на рис. 1.5.

Рассмотрим, что происходит, когда объем образца газа в состоянии A на рис. 1.5 уменьшается при постоянной температуре (например, при нажатии поршня). Вблизи A давление возрастает приблизительно по закону Бойля, так как здесь оно мало. Серьезное отклонение от закона Бойля начинает наблюдаться, когда объем уменьшается до значения, указанного точкой B , где давление сильно отличается от предсказанного законом Бойля.

В точке C , которая обычно соответствует высокому давлению, сходство с идеальным поведением полностью теряется, так как неожиданно оказывается, что поршень легко скользит, не вызывая роста давления; это показано горизонтальной линией CDE . Исследование содержания сосуда объясняет это поведение. Слева сразу за точкой C появляется жидкость, и можно наблюдать две фазы, разделенные резко обозначенной границей — мениском. При уменьшении объема количество жидкости увеличивается, а газ конденсируется. Поскольку при уменьшении объема газ может конденсироваться, он не оказывает сопротивления дальнейшему движению поршня. Давление, соответствующее линии CDE , называется *давлением пара* жидкости при температуре опыта.

По достижении точки E весь газ исчезает, образец целиком представляет собой жидкость и поршень находится на ее поверхности. Любое дальнейшее уменьшение объема образца требует значительного давления (жидкости очень трудно сжимаются, и именно поэтому они используются в гидравлических системах), а это проявляется в резком подъеме кривой слева от E . Даже небольшое уменьшение объема от E до F требует большого увеличения давления.

Изотерма при температуре T_k играет особую роль в теории состояний материи. Изотерма, соответствующая температуре на долю градуса ниже T_k , ведет себя так, как уже описано: при определенном объеме и давлении газ конденсируется в жидкость, которую можно различать по мениску. Интервал объемов, в котором жидкость и газ сосуществуют при данной температуре, очень невелик, и для полного перехода в жидкое состояние требуется лишь небольшое уменьшение объема. Если осуществлять сжатие при T_k , то точка конденсации и точка полного перехода в жидкость будут наблюдаться при одном и том же объеме, и мениск, разделяющий две фазы, не появится. При этой *критической температуре* газовая и жидкая фазы сливаются в одно целое, и нельзя указать на одну

часть образца и назвать ее газом, а другую часть — жидкостью. При этой температуре газ превращается в жидкость без появления мениска. Выше этой температуры жидкость не образуется, как бы ни повышалось давление. Давление и мольный объем в критической точке, соответствующей состоянию, когда газ и жидкость сливаются, называются *критическим давлением* p_k и *критическим мольным объемом* $V_{m,k}$. Все вместе параметры p_k , $V_{m,k}$ и T_k называются *критическими константами* данного газа.

1.4. Несовершенные газы. Уравнение состояния

Из вириального уравнения состояния можно сделать заключение о связи давления, температуры и объема, только подставив в него значения коэффициентов и зная их зависимость от температуры. Это для нас слишком частный вопрос, поскольку таким путем мы получим сведения лишь об одном газе. Мы же хотим шире, пусть даже менее точно, охарактеризовать поведение всех газов. Для этой цели используется уравнение состояния, полученное Ван-дер-Ваальсом в результате очень тонких размышлений над математически сложной, но физически простой ситуацией.

Наша цель — найти простое выражение, которое может служить приближенным уравнением состояния реального газа. Это уравнение состояния должно учитывать силы отталкивания и притяжения между молекулами. Силы отталкивания учитываются, если предположить, что молекулы ведут себя подобно небольшим непроницаемым сферам, каждая объемом v_{mol} . Силы притяжения учитываются, если предположить, что они уменьшают давление, оказываемое газом.

Влияние молекулярного объема. Поскольку объем молекул не равен нулю, следует принять, что они движутся не в пустом пространстве объемом V , а в пространстве, частично заполненном молекулами, т. е. уменьшенном до $V - nb$, где $b = Lv_{mol}$ — объем, занимаемый L молекулами (L — число Авогадро, см. стр. 19; n — число молей вещества). Поэтому в уравнении состояния идеального газа объем должен быть уменьшен до свободного объема $V - nb$:

$$p(V - nb) = nRT$$

или

$$p = nRT / (V - nb).$$

Влияние сил притяжения. Силы притяжения способствуют сближению молекул газа и поэтому уменьшают оказываемое ими давление. Мы уже видели, что давление зависит как от частоты столкновений молекул со стенками, так и от энергии, освобождающейся при каждом столкновении. Силы притяжения уменьшают оба эти

вклада, и интенсивность их действия пропорциональна плотности молекул. Таким образом, среднее давление, оказываемое молекулами, уменьшается на величину, пропорциональную квадрату плотности, или

$$\text{уменьшение давления} = an^2/V^2,$$

где a — константа. Отсюда следует, что

$$p = nRT/(V - nb) - an^2/V^2 \quad (1.4.1)$$

или для 1 моля газа

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2. \quad (1.4.2)$$

Дополнительный член a/V_m^2 часто называют *внутренним давлением* газа.

Пример (вопрос 3). В промышленном процессе азот нужно нагреть до 500 К при постоянном объеме. Если азот вводится в систему при 300 К и 100 атм, то какое давление он будет оказывать при конечной рабочей температуре? Рассматривайте азот как вандерваальсов газ.

Метод. Для соотношения начальных и конечных значений давления, температуры и объема используем уравнение (1.4.1), из которого получим

$$p_f - p_i = [nRT_f/(V - nb) - an^2/V^2] - [nRT_i/(V - nb) - an^2/V^2] = nR(T_f - T_i)/(V - nb).$$

Чтобы использовать это выражение, необходимо знать объем сосуда, взятое количество газа и величину b . Последняя приведена в табл. 1.1 и равна $3,9 \times 10^{-5}$ м³/моль. Объем должен быть задан: предположим, что мы навели справки и узнали, что $V = 1$ м³. Количество газа может быть получено решением уравнения Ван-дер-Ваальса для n при начальных условиях.

Ответ. Решение для n дает $n \approx 4233$ моль. Тогда

$$p_f - p_i = \frac{(4233 \text{ моль}) \times [8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (200 \text{ К})}{[1 \text{ м}^3 - (4233 \text{ моль}) \times (3,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль})]} = 8,43 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2 \text{ или } 84,3 \text{ атм},$$

откуда $p_f \approx 184$ атм.

Комментарий. При расчете по уравнению идеального газа $p_f \approx 167$ атм.

Уравнение (1.4.1) называется *уравнением состояния Ван-дер-Ваальса*. Мы вывели его на основе очень смутных аргументов о молекулярном объеме и межмолекулярных силах. Есть другие способы вывода этого уравнения, но приведенный метод имеет то преимущество, что он показывает, как можно вывести форму уравнения, не рассматривая конкретно, что происходит на молекулярном уровне, причем этот вывод можно сделать, не зная множества деталей, а также математики. Еще одно преимущество этого вывода в том, что в нем смысл коэффициентов a и b не уточняется: гораздо лучше рассматривать их как подгоночные параметры, а не как точно описывающие молекулярные свойства.

Таблица 1.1

Постоянные Ван-дер-Ваальса для газов

	a , дм ⁶ ·атм/моль	100 b , дм ³ /моль
He	0,03412	2,370
Ne	0,2107	1,709
Ar	1,345	3,219
Kr	2,318	3,978
Xe	4,194	5,105
H ₂	0,2444	2,661
O ₂	1,360	3,183
N ₂	1,390	3,913
Cl ₂	6,493	5,662
CO ₂	3,592	4,267
H ₂ O	5,464	3,049
NH ₃	4,170	3,707
CH ₄	2,253	4,278
C ₂ H ₄	4,471	5,714
C ₂ H ₆	5,489	6,380
C ₆ H ₆	18,00	1,154

Нужно выяснить, на самом ли деле уравнение Ван-дер-Ваальса является истинным уравнением состояния (каким бы оно ни было). Это можно сделать, определив, похожи ли предсказанные изотермы на экспериментальные, приведенные на рис. 1.5. Некоторые кривые, построенные на основе этого уравнения, даны на рис. 1.6, и, за исключением частных отклонений (которые исчезают при высоких температурах), они действительно напоминают экспериментальные изотермы. Отклонения, очевидно, лишены физического смысла — они отвечают ситуации, когда при увеличении давления увеличивается объем, — поэтому мы их игнорируем и заменяем эту часть кривой горизонтальной линией. (Причина, по которой теория неприменима в этой области, состоит в том, что теория взаимодействия двух тел не может быть распространена на кооперативные явления.)

Принципиальные особенности этого уравнения перечислены ниже:

1. При высоких температурах значение RT может быть так велико, что первый член уравнения (1.4.2) будет значительно превышать второй. Тогда уравнение становится идентичным уравне-

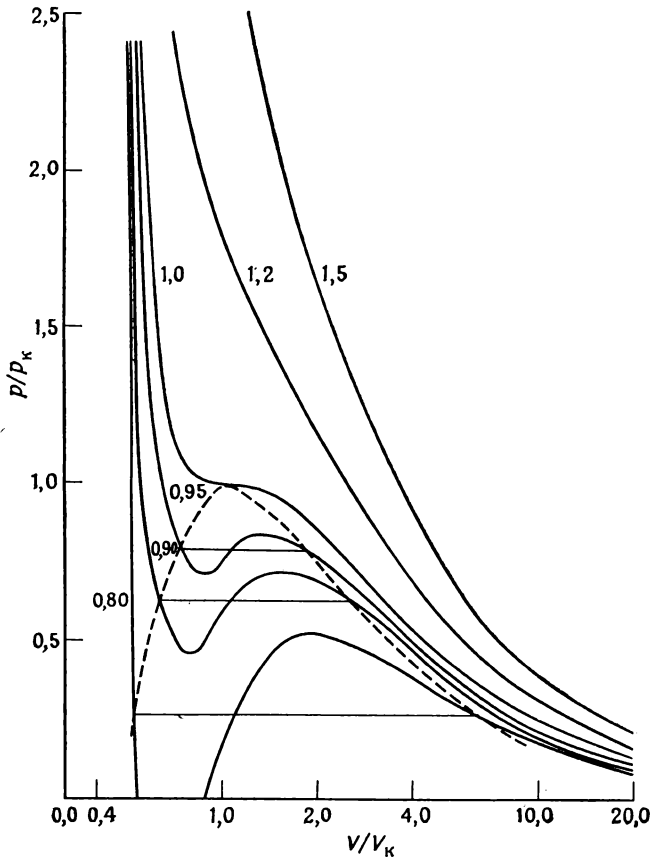


Рис. 1.6. Изотермы Ван-дер-Ваальса. (Числа около изотерм характеризуют величину T/T_k .)

нию идеального газа, за исключением того, что наличный объем уменьшается от V_m до $V_m - b$. Следовательно, при больших температурах должна наблюдаться изотерма идеального газа, смещенная в область больших объемов (так что левые части кривых поднимаются до бесконечности при $V_m = b$, а не при $V_m = 0$). Эта ситуация показана сверху слева на рис. 1.6.

2. Отклонения, которые мы заменили прямыми линиями и определили как область, где газ и жидкость могут сосуществовать, наблюдаются там, где оба члена уравнения (1.4.2) имеют приблизительно одинаковую величину. Первый член обусловлен кинетической энергией молекулы и силами отталкивания между ними, а второй — силами притяжения. Можно ожидать, что жидкости и га-

зы будут сосуществовать, когда силы притяжения примерно равны силам, вызывающим рассредоточение.

3. Можно найти положение критической точки. Ниже критической температуры на кривых наблюдаются отклонения, состоящие в том, что кривая проходит через минимум, а затем через максимум (осцилляция). Минимум и максимум очень близки друг к другу, тогда T приближаются к T_k , и при T_k они совпадают. Таким образом, при критической температуре кривая имеет перегиб, а не максимум или минимум. Из свойства кривых известно, что перегиб наблюдается там, где и градиент, и кривизна равны нулю; отсюда можно найти значения V_m , p и T , для которых первая и вторая производные p по V_m равны нулю:

$$\left. \begin{aligned} \text{градиент: } \frac{dp}{dV_m} &= \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \\ \text{кривизна: } \frac{d^2p}{dV_m^2} &= \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \end{aligned} \right\} \text{при } T = T_k, \quad p = p_k, \quad V = V_k.$$

Решая эти уравнения, получим

$$\begin{aligned} V_{m,k} &= 3b, \\ p_k &= a/3V_{m,k}^2 = a/27b^2, \\ T_k &= 8p_k V_{m,k}/3R = 8a/27Rb. \end{aligned} \tag{1.4.3}$$

Из этих уравнений следует, что значения p_k , $V_{m,k}$ и T_k для газов должны быть связаны соотношением

$$Z_k = p_k V_{m,k}/RT_k = \frac{3}{8} = 0,375.$$

Эти выводы можно проверить, выяснив, действительно ли критический фактор сжатия (Z_k) равен $3/8$. Экспериментальные критические константы разных газов приведены в табл. 1.2. Можно видеть, что, хотя Z_k меньше, чем 0,375, несоответствие довольно мало.

Сравнение газов. При сравнении свойств объектов важно выбрать фундаментальную характеристическую особенность и на основании этого построить шкалу измерений. Это было довольно просто сделать, когда мы выражали расстояние между молекулами в шкале, основанной на молекулярных диаметрах. Мы видим, что критическое давление, критический мольный объем и критическая температура являются характеристическими свойствами газов, поэтому весьма вероятно, что шкала давлений, объемов и температур может быть построена в масштабе этих величин. Чтобы проверить справедливость этой точки зрения, введем понятие о *приве-*

Таблица 1.2

Критические константы газов

	p_k , атм	$V_{m,k}$, см ³ /моль	T_k , К	Z_k
He	2,26	57,8	5,21	0,306
Ne	26,9	41,7	44,4	0,308
Ar	48,0	73,3	150,7	0,285
Xe	58,0	119	289,8	0,290
H ₂	12,8	65,0	33,2	0,305
O ₂	50,1	78,0	154,8	0,308
N ₂	33,5	90,1	126,3	0,291
F ₂	55	—	144	—
Cl ₂	76,1	124	417,2	0,276
Br ₂	102	135	584	0,287
CO ₂	72,7	94,0	304,2	0,275
H ₂ O	218	55,3	647,4	0,227
NH ₃	111	72,5	405,5	0,242
CH ₄	45,8	99	191,1	0,289
C ₂ H ₄	50,5	124	283,1	0,270
C ₂ H ₆	48,2	148	305,4	0,285
C ₆ H ₆	48,6	260	562,7	0,274

денных переменных газа, под которыми будем подразумевать действительные переменные, деленные на критические переменные:

приведенное давление: $p_r = p/p_k$,

приведенный объем: $V_r = V_m/V_{m,k}$,

приведенная температура: $T_r = T/T_k$.

Ван-дер-Ваальс, впервые предложивший этот подход, надеялся, что одинаковые приведенные объемы различных реальных газов при одинаковой приведенной температуре будут оказывать одинаковое приведенное давление. Надежда в значительной мере оправдалась. На рис. 1.7 показана зависимость приведенного фактора сжатия $Z_r = p_r V_r / RT_r$ для ряда газов от их приведенных давлений при различных приведенных температурах. Совершенно ясно, что величины Z_r примерно одинаковы для большого числа разных газов в широком интервале изменения условий. Сравним рис. 1.7 с рис. 1.4, где представлены те же данные без использования приведенных переменных.

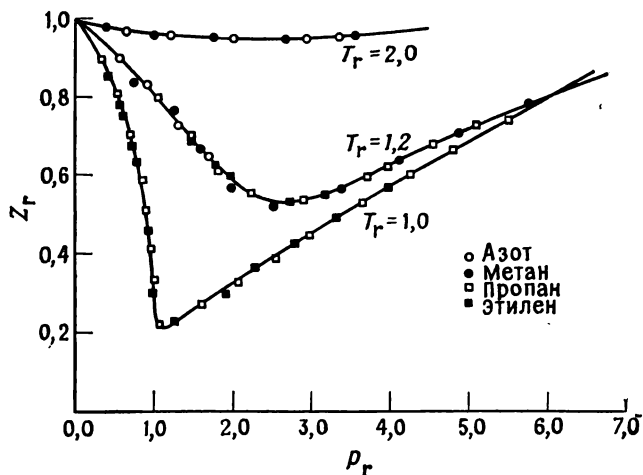


Рис. 1.7. График зависимости приведенного фактора сжатия Z_r от приведенного давления.

Наблюдение, состоящее в том, что реальные газы при одинаковых приведенных объемах и температурах оказывают одинаковое приведенное давление, называется *принципом соответственных состояний*.

Выясним, может ли уравнение Ван-дер-Ваальса пролить свет на этот принцип. Для этого запишем p , V_m и T в уравнении (1.4.1) в виде приведенных переменных и затем выразим последние в форме уравнения (1.4.3). Вначале получим

$$p = \rho_r p_k = \frac{RT_r T_k}{(V_r V_{m,k} - b)} - \frac{a}{V_r^2 V_{m,k}^2},$$

затем

$$\frac{a p_r}{27 b^2} = \frac{8 a T_r}{27 b (3 b V_r - b)} - \frac{a}{9 b^2 V_r^2},$$

откуда

$$\rho_r = \frac{8 T_r}{3 V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (1.4.4)$$

Это уравнение имеет ту же форму, что и собственно уравнение Ван-дер-Ваальса, однако константы a и b , которые меняются от газа к газу, здесь исчезли. Таким образом, если строить изотермы по приведенным переменным, то для всех газов должны получиться одинаковые кривые. Это точно выражает смысл принципа соответственных состояний, следовательно, уравнение Ван-дер-Ваальса совместимо с ним.

Таблица 1.3

Вторые вириальные коэффициенты для некоторых газов
(B , см³/моль)^a

	100 К	273 К	373 К	600 К
He	11,4	12,0	11,3	10,4
Ne	-4,8	10,4	12,3	13,8
Ar	-187,0	-21,7	-4,2	11,9
Kr		-62,9	-28,7	2,0
Xe		-153,7	-81,7	-19,6
H ₂	-2,5	13,7	15,6	
N ₂	-160,0	-10,5	6,2	21,7
O ₂	-197,5	-22,0	-3,7	12,9
CO ₂		-149,7	-72,2	-12,4
CH ₄		-53,6	-21,2	8,1
Воздух	-167,3	-13,5	3,4	19,0

^a Значения B , приведенные здесь, относятся к расширению
 $pV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + \dots$

Соотношение между B , C для этого расширения и B' , C' для расширения

$$pV/RT = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

имеет вид

$$B' = B/RT, C' = (C - B^2)/R^2T^2.$$

Этому выводу было бы ошибочно придавать слишком большой смысл, поскольку другие уравнения состояния тоже удовлетворяют указанному принципу. В действительности необходимы лишь два параметра, играющие роль a и b , так как тогда уравнение всегда можно перевести в приведенную форму. Наблюдение, что реальные газы подчиняются этому принципу, примерно равнозначно утверждению, что силы притяжения и отталкивания могут быть приближенно учтены введением одного параметра. Важное значение принципа состоит не столько в его теоретической интерпретации, сколько в том, что он дает способ определения свойств разных газов с помощью единой диаграммы (например, рис. 1.7 вместо рис. 1.4).

Статус уравнения Ван-дер-Ваальса. Было бы слишком оптимистично ожидать, что одно простое выражение будет применимо к pVT -соотношениям для всех систем. Точный расчет должен осно-

Многие исследователи предлагали уравнения состояния для реальных газов. Критериями для применения этих уравнений являются точное соответствие наблюдаемым pVT -соотношениям в достаточном интервале условий, простота формы (относительная легкость дифференцирования и интегрирования) и небольшое число подгоночных параметров. Приводимая ниже небольшая подборка уравнений удовлетворяет первому критерию в возрастающей степени при переходе сверху вниз таблицы, однако число параметров увеличивается от нуля в (1) до пяти в (5) и до неопределенного числа в (6).

(1) Уравнение идеального газа

$$p = RT/V_m$$

(2) Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

Критические константы:

$$p_k = a/27b^2, V_{m,k} = 3b, T_k = 8a/27Rb,$$

$$Z_k = \frac{3}{8} = 0,375$$

Приведенная форма:

$$p_r = 8T_r/(3V_r - 1) - 3/V_r^2$$

(3) Уравнение Бертло

$$p = RT/(V_m - b) - a/TV_m^2$$

Критические константы:

$$p_k = \frac{1}{12} (2aR/3b^3)^{1/2}, V_{m,k} = 3b, T_k = \frac{2}{3} (2a/3b^2)^{1/2}$$

$$Z_k = \frac{3}{8} = 0,375$$

Приведенная форма:

$$p_r = 8T_r/(3V_r - 1) - 3/T_r V_r^2$$

(4) Уравнение Дигеричи

$$p = \{RT/(V_m - b)\} \exp(-a/RTV_m)$$

Критические константы:

$$p_k = a/4e^2b^2, V_{m,k} = 2b, T_k = a/4bR,$$

$$Z_k = 2/e^2 = 0,2706 \dots$$

Приведенная форма:

$$p_r = \{e^2 T_r / (2V_r - 1)\} \exp(-2/T_r V_r)$$

(e — основание натуральных логарифмов, а не параметр)

(5) Уравнение Битти—Бриджмана

$$p = (1 - \gamma) RT (V_m + \beta) / V_m^2 - \alpha / V_m^2,$$

$$\alpha = a_0 (1 + a/V_m),$$

$$\beta = b_0 (1 - b/V_m),$$

$$\gamma = c_0 / V_m T^3$$

(6) Вириальное уравнение (Каммерлинг—Оннеса)

$$p = (RT/V_m) \{1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots\}$$

вываться на расширенной вириальной формуле [уравнение (1.3.2)] с использованием табулированных значений вириальных коэффициентов (табл. 1.3). Такой расчет обычно очень громоздок и включает множество манипуляций с числами. Преимущество выражения Ван-дер-Ваальса состоит в том, что оно имеет аналитическую форму и позволяет вывести некоторые общие заключения о поведении реальных систем. Однако нужно быть осмотрительным: напомним, что при всех обстоятельствах это только приближение, и во многих общих случаях — плохое приближение. Когда это уравнение не соблюдается (при высоких давлениях и плотностях), используются другие имеющиеся уравнения состояния (некоторые из них собраны в табл. 1.4), придумываются новые уравнения или вводятся расширенные вириальные уравнения.

Литература

- Flowers B. H., Mendoza E.*, Properties of matter, Wiley, London, 1970.
Bett A. E., Rowlinson J. S., Saville G., Thermodynamics of chemical engineers, Athlone Press, London, 1975.
Thomson G. W., Doustin D. R., Determination of pressure and volume, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 23, Wiley-Interscience, New York, 1971.
Ott J. B., Coates J. R., Hall H. T., Comparisons of equations of state; J. Chem. Educ., 48, 515 (1971).
Гиршфельдер Дж., Кертис Ч. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1961.
Dymond J. H., Smith E. B., Virial coefficients of gases; a critical compilation, Clarendon Press, Oxford, 1969.
 International critical tables, Vol. 3, McGraw-Hill, New York, 1928 (pVT data).

Задачи

- 1.1. Образец воздуха занимает объем 1 дм^3 при комнатной температуре. Какое давление необходимо, чтобы сжать его до 100 см^3 при этой температуре?
- 1.2. На уровне моря, где давление было 755 мм рт. ст. , газ в воздушном шаре занимал объем 2 м^3 . До какого объема расширится шар, когда он поднимется на высоту, где давление равно: а) 100 мм рт. ст. и б) 10 мм рт. ст. ? Предполагается, что материал, из которого изготовлен шар, бесконечно растяжим.
- 1.3. Подводный колокол имеет объем воздуха 3 м^3 , когда он находится на борту корабля. Какой объем будет занимать воздух при погружении колокола на глубину 50 м ? Средняя плотность морской воды $1,025 \text{ г/см}^3$.
- 1.4. Какая разность давлений должна быть создана по длине вертикально расположенной соломинки для питья длиной 15 см , чтобы выпить жидкость, похожую на воду? Оцените степень расширения легких, необходимого для создания нужного вакуума в верхнем конце соломинки.
- 1.5. До какой температуры от комнатной нужно охладить 1 дм^3 идеального газа, чтобы его объем уменьшился до 100 см^3 ?
- 1.6. Автомобильная шина была надута зимой при температуре -5°C до давления $25 \text{ фунтов на кв. дюйм}$. Какое давление будет наблюдаться следующим летом при температуре $+35^\circ\text{C}$, если не будет утечки?

1.7. Метеорологический зонд имел радиус 1 м на уровне моря и расширился до радиуса 3 м, когда он поднялся на максимальную высоту, где температура была -20°C . Каково давление внутри зонда на этой высоте?

1.8. Закон идеального газа — это *пределный закон* в том смысле, как описано на стр. 38. Сначала выведите соотношение между *давлением* и *плотностью* (ρ) идеального газа, а затем, используя приведенные ниже данные для диметилевого эфира CH_3OCH_3 , подтвердите, что идеальное поведение наблюдается при низких давлениях. Найдите относительную молекулярную массу (ОММ) этого газа.

ρ , мм рт. ст.	91,74	188,98	277,3	452,8	639,3	760,0
$10^3 \rho$, г/см ³	0,2247	0,4501	0,6635	1,0615	1,4684	1,7235

1.9. Исследуйте некоторые технические детали воздушного шара на основании закона идеального газа. Предположите, что ваш шар имеет диаметр 3 м и в надутом состоянии является сферой. Сколько водорода необходимо, чтобы надуть его до 1 атм при температуре окружающей среды 25°C на уровне моря? Какую массу может поднять шар с уровня моря, где плотность воздуха $1,22 \text{ кг/м}^3$? Каким был бы полезный груз, если бы вместо водорода был использован гелий? С вами и вашим компаньоном на борту шар поднялся до 30 000 футов высоты, где давление 0,28 атм, температура -43°C и плотность $0,43 \text{ кг/м}^3$. Сможете ли вы достигнуть этой высоты на гелии или только на водороде? Нужно ли вам большее количество водорода, чтобы подняться выше? (Утечка газа рассмотрена в задаче 24.22.)

1.10. В опыте по определению ОММ аммиака 250 см^3 этого газа были введены в стеклянный сосуд. Давление было 152 мм рт. ст., а масса газа после поправки на эффект потери веса в воздухе была 33,5 мг. Каковы: а) молекулярная масса и б) ОММ этого газа? Используйте $T=298 \text{ K}$.

1.11. ОММ впервые синтезированного газообразного фтороуглерода измерялась на *газовых микровесах*. Они состоят из стеклянного пузырька, образующего один конец коромысла, полностью помещенного в закрытый контейнер. Коромысло имеет подвеску, и положение равновесия достигается подъемом давления газа в контейнере, в результате чего увеличивается плавучесть стеклянного пузырька в газе. В одном из опытов равновесие было достигнуто при давлении фтороуглерода 327,10 мм рт. ст.; при введении в эти весы CHF_3 положение равновесия было достигнуто при 423,22 мм рт. ст. В повторном опыте с коромыслом, подвешенным по-другому, положение равновесия было достигнуто при 293,22 мм рт. ст. фтороуглерода и 427,22 мм рт. ст. CHF_3 . Какова ОММ фтороуглерода? Предположите его молекулярную формулу ($M_r=70,014$ для трифторметана.)

1.12. Термометр, заполненный идеальным газом постоянного объема, показывает давление 50,2 мм рт. ст. в тройной точке воды ($273,160 \text{ K}$). Какое изменение давления соответствует изменению этой температуры на 1 К? Какое давление соответствует температуре 100°C ($373,15 \text{ K}$)? Какое изменение давления соответствует изменению последней температуры на 1 К?

1.13. Синтез аммиака представляет собой важный промышленный процесс, особенности которого делают его полезным для подчеркивания и иллюстрации положений, высказанных в тексте. Одна из простых задач состоит в следующем. Сосуд объемом $22,4 \text{ дм}^3$ содержит 2 моля водорода и 1 моль азота при $273,15 \text{ K}$. Каковы мольная доля каждого компонента, их парциальные давления и общее давление?

1.14. Какие парциальные давления и какое общее давление наблюдались бы в системе, если бы весь водород в предыдущей задаче был превращен в аммиак в результате реакции с соответствующим количеством азота?

1.15. Могли ли 131 г ксенона в сосуде емкостью 1 дм^3 оказывать давление 20 атм при 25°C , если бы он вел себя как идеальный газ? Если нет, то какое давление будет наблюдаться?

1.16. Теперь предположим, что ксенон в предыдущей задаче ведет себя как вандерваальсов газ (с константами, приведенными в табл. 1.1). Какое давление будут оказывать 131 г ксенона в тех же условиях?

1.17. Рассчитайте давление, оказываемое 1 молем этилена, ведущего себя как а) идеальный газ и б) вандерваальсов газ, если он находится при следующих условиях: 1) при 273,15 К в 22,414 дм³ и 2) при 1000 К в 100 см³.

1.18. Используйте данные табл. 1.2, чтобы определить давление и температуру, которые будет иметь 1 моль а) аммиака, б) ксенона и в) гелия в состоянии, соответствующем 1 моллю водорода при 298 К и 1 атм.

1.19. Оцените критические константы (p_k , $V_{k,m}$, T_k) газа с вандерваальсовыми параметрами $a=0,751$ атм·дм⁶/моль² и $b=0,0226$ дм³/моль.

1.20. Критические константы метана имеют значения: $p_k=45,8$ атм, $V_{k,m}=99$ см³/моль и $T_k=191$ К. Рассчитайте вандерваальсовы параметры и оцените размер (объем и радиус) молекул газа.

1.21. Оцените радиусы атомов редких газов на основании их критических объемов по уравнению состояния Дитеричи (табл. 1.4).

1.22. Оцените коэффициенты a и b в уравнении состояния Дитеричи для критических констант ксенона. Рассчитайте давление, оказываемое 1 молем газа, когда он заключен в объем 1 дм³ при 25°C. (Ср. с задачей 1.16.)

1.23. Выразите уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в расширенной вириальной форме в степенях $1/V_m$ и получите выражения для $B(T)$ и $C(T)$ в виде параметров a и b .

1.24. Решите предыдущую задачу для газа Дитеричи.

1.25. Вириальное уравнение состояния часто очень удобно для теоретического и экспериментального изучения газов. Например, измерение отклонений аргона от идеальности дает следующее вириальное выражение при 273 К:

$$pV_m/RT = 1 - (21,7 \text{ см}^3/\text{моль}/V_m) + (1200 \text{ см}^6/\text{моль}^2/V_m^2) + \dots$$

Используйте это выражение для предсказания критических констант аргона на основе результатов решения последних двух задач и соотношений, приведенных в табл. 1.4.

1.26. Ученый с простым взглядом на жизнь предложил следующее уравнение состояния для газа:

$$p = RT/V_m - B/V_m^2 + C/V_m^3.$$

Покажите, что критическое поведение согласуется с этим уравнением. Выразите p_k , $V_{k,m}$ и T_k через B и C и найдите критический фактор сжатия Z_k .

1.27. Вириальное уравнение можно выразить или с помощью ряда степеней $1/V_m$, или с помощью ряда степеней p [см. уравнения (1.3.1) и (1.3.2) на стр. 46]. Коэффициенты B' , C' часто удобно выражать через B , C . Это можно сделать, инвертируя уравнение с $1/V$ и выражая результат в степенях p . Чтобы найти B' и C' , инверсию необходимо сделать только для члена, включающего p^2 . Выразите B' и C' через B и C .

1.28. *Температура Бойля* T_B — это температура газа, при которой $Z=1$. Найдите выражение для T_B через вандерваальсовы параметры газа. Определите температуру, при которой 1 моль ксенона в сосуде объемом 5 дм³ имеет фактор сжатия, равный единице.

1.29. Выразите температуру Бойля через приведенные переменные: а) вандерваальсова газа и б) газа Дитеричи.

1.30. Второй вириальный коэффициент B можно определить, измеряя плотность газа при разных давлениях. Покажите, что график зависимости p от ρ должен быть прямой линией с наклоном, пропорциональным B . Используйте данные задачи 1.8 и найдите значение B для диметилового эфира. (Данные относятся к 300 К.)

1.31. *Барометрическая формула* связывает давление газа на некоторой высоте h с его давлением p_0 на уровне моря (или на любом другом уровне отсчета). Ее можно вывести различными путями, один из которых включает использование

больцмановского распределения (стр. 21). Здесь мы подойдем к ней с другой точки зрения и будем исходить из того, что изменение давления dp при бесконечно малом изменении высоты dh , где ρ — плотность, определяется выражением $dp = -\rho g dh$. Докажите справедливость этого соотношения и затем покажите для идеального газа, что оно интегрируется до $p(h) = p_0 \exp(-Mgh/RT)$, где M — молярная масса молекул газа. Следствия из этого выражения используйте в следующих пяти задачах.

1.32. Одно из следствий барометрической формулы состоит в том, что ни один газ ни в одной земной лаборатории не имеет однородного давления. Но насколько серьезно это влияние гравитационного поля? Найдите разность давлений вверху и внизу: а) лабораторного сосуда высотой 15 см и б) здания Международного торгового центра (1350 футов).

1.33. Это (задача 1.32) не единственная проблема. Если имеется смесь газов, то ее локальное строение зависит от высоты: более тяжелые молекулы имеют тенденцию скапливаться у дна колонки, так как Mgh сильнее зависит от высоты, когда M велико. На первой стадии разгадывания этого эффекта покажите, что для смеси идеальных газов парциальное давление компонента J определяется формулой $p_J = p_{J,0} \exp(-M_J gh/RT)$. Затем оцените действие этого эффекта на состав атмосферы. Есть ли жизнь на крыше здания Международного торгового центра? Имеется ли избыток гелия на вершине Эвереста? Чтобы ответить на эти вопросы, определите состав атмосферы на высоте: а) 1350 футов, б) 29 000 футов и в) 100 км. Состав воздуха на уровне моря приведен на стр. 43. Чтобы не усложнять задачу, не рассматривайте изменения температуры с высотой.

1.34. Одним из преимуществ науки является то, что стоит вам узнать одну вещь, вы сразу узнаете множество других. Обсуждая вопрос, насколько удушлива атмосфера Манхэттена на разной высоте, можно внезапно захотеть определить ОММ макромолекул, применяя барометрическую формулу к их распределению в искусственно созданном гравитационном поле. Покажите, что радиальная зависимость концентрации c в образце, вращающемся в ультрацентрифуге, определяется формулой

$$d(\ln c)/dr^2 = M(1 - \nu\rho)\omega^2/2RT,$$

где ρ — плотность раствора, ν — удельный объем растворенного вещества, ω — угловая скорость центрифуги.

1.35. В эксперименте по центрифугированию бычьего сывороточного альбумина при 20°C были получены следующие данные: $\rho = 1,001$ г/см³, $\nu = 1,112$ см³/г, $\omega/2\pi = 322$ Гц — и распределение концентраций было следующее:

r , см	10	11	12	13	14
c , г/дм ³	0,5354	0,4695	0,4067	0,3479	0,2940

Какова ОММ альбумина?

1.36. Барометрическая формула нашла также применение для одного из первых определений числа Авогадро. Хотя этим методом уже не пользуются, он представляет некоторый интерес, поскольку показывает, что простые макроскопические измерения могут дать величины атомных констант. В качестве первого шага покажите, что разность числа частиц массы m на двух уровнях, расстояние между которыми по высоте равно h , составляет $\exp(-m'gh/kT)$, где m' — эффективная масса частиц в растворителе плотностью ρ . В данном эксперименте шарики каучукового латекса радиусом $2,12 \cdot 10^{-4}$ мм и плотностью $0,2067$ г/см³ были распределены в воде при 20°C (когда ее плотность $0,9982$ г/см³). Среднее число сферических частиц на разных глубинах было следующее:

h , мм	0,05	0,20	0,35	0,50	0,65	0,95
N	100	70,1	47	34	22,6	12

Оцените постоянную Больцмана и из нее число Авогадро L , пользуясь известным значением газовой постоянной R .

2 Первый закон термодинамики.

Концепции

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Определить *термодинамическую систему, окружающую среду, закрытую систему и изолированную систему* (стр. 62).
2. Определить *внутреннюю энергию, теплоту и работу* (стр. 63).
3. Сформулировать *первый закон термодинамики* [уравнение (2.1.1)].
4. Рассчитать работу, затраченную на расширение газа против внешнего давления (стр. 68).
5. Определить термодинамическую *обратимость* (стр. 72).
6. Рассчитать затраченную работу и изменение внутренней энергии при изотермическом обратимом расширении идеального газа [уравнение (2.2.10)].
7. Определить *теплоемкость системы* (стр. 75).
8. Связать изменение внутренней энергии в системе с теплотой, переходящей при постоянном объеме [уравнение (2.3.4)].
9. Определить *энтальпию* [уравнение (2.3.9)].
10. Связать изменение энтальпии в системе с теплотой, переходящей при постоянном давлении [уравнение (2.3.7)].
11. Различать работу и теплоту на молекулярном уровне (стр. 81).

Введение

Внутри молекул имеется запас энергии. Эта энергия может высвобождаться и использоваться в виде теплоты при горении топлива, в виде механической работы при сгорании топлива в машине или в виде электрической работы, когда в результате химической реакции электроны движутся по электрической цепи. В химии встречаются реакции, которые идут с трудом и поэтому не могут быть использованы для получения теплоты и работы, реакции, в результате которых освобождается большое количество энергии, но нужным является их конечный продукт, а не энергия, реакции, лежащие в основе жизненных процессов и т. д. Термодинамика — изучение превращений энергии — позволяет рационально объяснить сущность этих процессов.

2.1. Теплота, работа и превращение энергии

Во введении на стр. 13 мы начали рассмотрение материала с атомного ядра, поскольку наша цель состояла в том, чтобы показать, что повседневный мир основан на микроскопическом мире атомов. В термодинамике, наоборот, мы начнем с рассмотрения вселенной.

Можно считать, что вселенная состоит из двух частей: *системы* и *окружения*. Система — это часть вселенной, которая нас особенно интересует. Например, системой можно считать реакционный сосуд, машину или гальванический элемент. Окружение — это остальная часть вселенной, с которой система находится или в прямом, или в косвенном контакте. Так, реакционный сосуд может иметь тепловой контакт с окружением, машина — как механический, так и тепловой контакт, а элемент может быть в электрическом контакте с окружением (рис. 2.1).

Окружение представляет собой огромный неизменяемый резервуар теплоты и работы. Когда теплота переходит от системы в окружающую среду, температура последней не увеличивается. Когда поршень выдвигается из системы, это не влияет на объем окружающей среды. Окружение слишком обширно (экстенсивно), что-

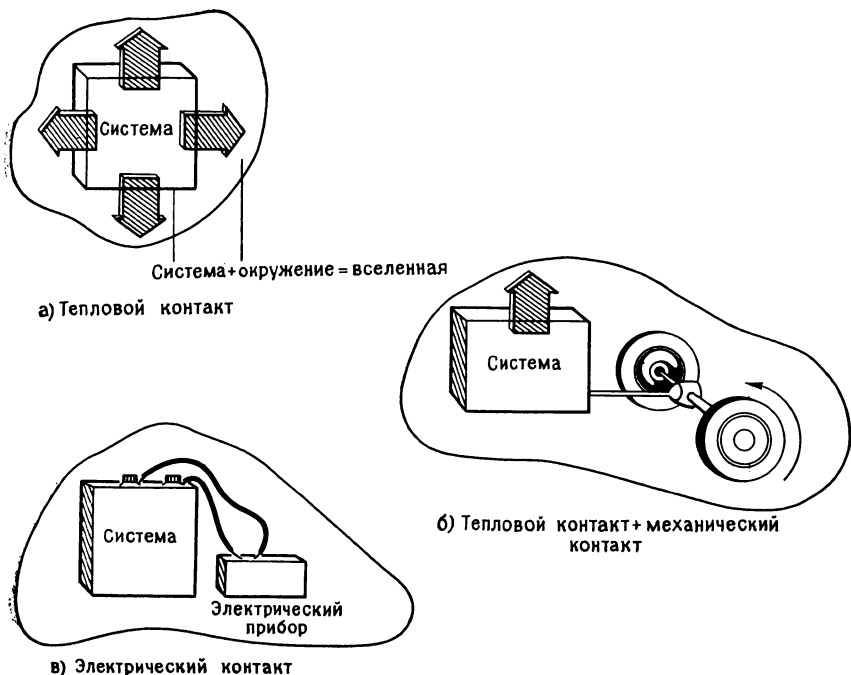


Рис. 2.1. Термодинамическая система и типы контакта с окружением.

бы реагировать на небольшие изменения, происходящие с системой. Конечно, на короткое время ближайшее окружение реакционного сосуда может стать горячим, но если теплоте позволить распределиться по всей вселенной и вселенная придет в тепловое равновесие, то температура окружающей среды будет такой же, как до эксперимента.

Мы начнем рассмотрение с *закрытых систем*. Это такие системы, в которых переход материи от окружения и к окружению запрещен. Так, закрытая система может работать на окружающую среду, и в процессе этой работы энергетические ресурсы системы будут истощаться. Мы можем рассматривать работу как путь передачи энергии через стенки системы. Закрытая система может акцептировать теплоту из ее окружения. Другим путем передачи энергии через стенки системы является теплота; когда это происходит, энергия системы уменьшается (если теплота отдается) или увеличивается (если теплота принимается). Теплота и работа эквивалентны в том смысле, что обе могут быть использованы для изменения энергии закрытой системы (рис. 2.1). Когда закрытая система не может произвести работу или отозваться на проделанную над ней работу, а также не может обмениваться теплотой с окружением, она называется *изолированной системой*.

Любое изменение энергии системы можно рассматривать через изменение работы или теплоты, происходящее через ее стенки; теплота и работа являются единственными путями изменения энергии закрытой системы. Следовательно, *энергия изолированной системы постоянна*. Это формулировка *первого закона термодинамики*.

Какие доказательства подтверждают справедливость закона? Если бы первый закон термодинамики был неверен и энергия системы могла бы увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то было бы возможно сконструировать вечный двигатель. Такая система могла бы производить энергию, выделяемую в виде теплоты или работы. Эта схема заманчива, но доказано, что ее нельзя осуществить, и первый закон утверждает, что она невозможна. [Нельзя сказать, что не было сделано заявлений против первого закона. Того, кто его отменит, ожидают такие крупные призы, что это послужило бы поводом для многочисленных обманов и мошенничеств. Краткая история приведена в статье в *Scientific American*, 218, 114 (январь, 1968).]

Мы можем на шаг продвинуться к математическому выражению первого закона термодинамики, обозначив *внутреннюю энергию*, под которой с данного момента будем подразумевать энергию системы, через U (в некоторых книгах ее обозначают как E), количество работы через w и количество теплоты через q . Если система производит количество работы w , то ее внутренняя энергия уменьшается на величину w . Если из системы выделяется количе-

ство теплоты q , то ее внутренняя энергия уменьшается на величину q . Это единственные пути изменения внутренней энергии закрытой системы. Такая система напоминает банк энергии: вклады могут быть сделаны в форме теплоты или работы и выданы в любой из этих «валют». Внутри этого банка резервы подсчитываются в форме U ; эта энергия хранится в виде кинетической энергии движения молекул или в виде потенциальной энергии, как, например, в сжатой пружине или химической связи. Следующий шаг состоит в рассмотрении бесконечно малых переходов теплоты и работы: вскоре мы увидим, что это дает нам в руки мощный метод расчета.

Пусть работа, производимая над системой, будет бесконечно малой величиной dw , а получаемая системой теплота — бесконечно малой величиной dq . Тогда внутренняя энергия системы возрастает на бесконечно малую величину dU . Согласно сказанному выше, можно написать

$$\text{первый закон: } dU = dq + dw. \quad (2.1.1)$$

Необходимо выработать общее соглашение относительно выбора знаков. Прежде чем приступить к дальнейшему рассмотрению, следует обратить внимание на содержание подразд. 2.1.А.

2.1.А. Выбор знака. Условимся, что dq обозначает количество теплоты, принятой системой, а dw — количество работы, проделанной над системой.

Как dq , так и dw обозначают вклады во внутреннюю энергию системы.

Если dq имеет положительный знак, то это значит, что теплота переходит к системе, и внутренняя энергия увеличивается.

Если dq имеет отрицательный знак (т. е. к системе добавляется отрицательное количество теплоты), то это значит, что теплота выделяется системой, и внутренняя энергия уменьшается.

Если система получает количество теплоты dq , то окружающая среда теряет это количество теплоты (или получает $-dq$).

Если dw имеет положительный знак, то это значит, что работа проделывается над системой, и внутренняя энергия увеличивается.

Если dw имеет отрицательный знак (т. е. над системой производится отрицательная работа), то это значит, что работа производится системой над внешним миром, и внутренняя энергия уменьшается.

Если система производит какое-то количество работы над внешним миром, то говорят, что отрицательная работа *проделывается над системой*.

Выбор знака одинаков как для бесконечно малых изменений, так и для изменений, которые можно измерить. Так, если $q = 10$ кДж, то это означает, что 10 кДж теплоты поглощается системой; если же $q = -10$ кДж, то это означает, что 10 кДж теп-

лоты выделяется из системы. Если $w = 10$ кДж, то это количество работы производится над системой; если же $w = -10$ кДж, то это означает, что система проделывает 10 кДж работы над внешним миром.

Выбор знаков будет ясен, если подумать, увеличивается или уменьшается внутренняя энергия в процессе данного изменения.

Уравнение (2.1.1) является математическим выражением первого закона термодинамики, который отражает наблюдение, что внутренняя энергия закрытой системы изменяется на величину, равную количеству работы и теплоты, прошедшей через ее стенки, и что эти переходы объясняют любое изменение внутренней энергии. Весь математический аппарат термодинамики основан на этом уравнении.

2.2. Работа

Для того чтобы извлечь пользу из уравнения (2.1.1), необходимо уметь выражать dq и dw через реальные характеристики системы. Сначала обсудим *механическую работу* и зададимся целью вывести выражение для dw . Механическая работа включает работу, требуемую для сжатия газов, и работу, которую производят газы при расширении. Во многих химических реакциях участвуют или образуются газы, и степень протекания реакции зависит от работы, которую может совершить система.

Мы определим работу так, как это делается в элементарной физике, а затем расширим это определение, включив в него различные типы работы в химическом смысле.

Когда объект перемещается на расстояние dx против силы $F(x)$, количество проделанной работы (рис. 2.2) равно

$$dw = -F(x) dx. \quad (2.2.1)$$

Сила имеет знак: если сила действует в направлении $+x$ (препятствуя движению влево), то она положительна; если сила действует в направлении $-x$ (препятствуя движению вправо), то она отрицательна.

Если сила постоянна (не зависит от положения объекта), то работа, произведенная над объектом при его движении на расстояние dx , равна $dw = -Fdx$. Работа, затраченная на перемещение объекта от x_i до x_f , равна сумме работ, требующихся на его перемещение через все отрезки dx на пути от x_i до x_f . Поскольку эти отрезки бесконечно малы, их сумма является интегралом:

$$w = - \int_{x_i}^{x_f} F dx = -(x_f - x_i) F. \quad (2.2.2)$$

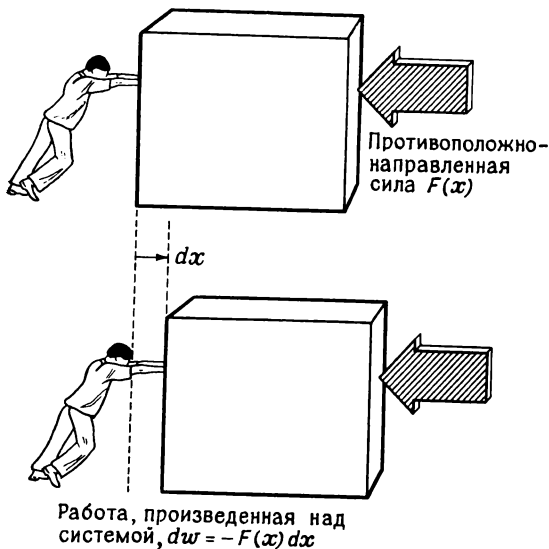


Рис. 2.2. К определению механической работы.

В этом случае работа пропорциональна расстоянию, пройденному на выбранном пути.

Если постоянная сила препятствует движению вправо, то F отрицательна:

$$w = \pm (x_f - x_i) |F|. \quad (2.2.2a)$$

Если конечное положение x_f лежит справа от x_i ($x_f > x_i$), то w положительна: работу нужно проделать *над* объектом, чтобы сдвинуть его *против* силы. Таким образом, с помощью знаков сразу получается правильный результат.

Пример. Рассчитайте работу, необходимую для подъема массы в 1 кг (примерно масса этой книги) на высоту 10 см.

Метод. У поверхности Земли сила, действующая на массу m , по величине равна mg и направлена к центру Земли (g — ускорение, обусловленное гравитацией, равно $9,8 \text{ м/с}^2$). Если x возрастает по вертикали, то можно написать $F = -mg$. Эта сила постоянна для малых смещений, поэтому можно использовать уравнение (2.2.2). Следовательно, $w = -(x_f - x_i)(-mg)$ или $w = mgh$, где $h = x_f - x_i$ — вертикальное смещение.

Ответ. $w = (1 \text{ кг}) \times (9,8 \text{ м/с}^2) \times (0,1 \text{ м}) = 0,98 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2 = 0,98 \text{ Дж}$.

Комментарий. Положительная величина работы указывает на то, что работа должна быть произведена над книгой. Если бы книга упала с высоты 10 см, то она могла бы произвести 1 Дж работы или генерировать 1 Дж теплоты при столкновении с крышкой стола.

Если сила не постоянна, а изменяется при переходе от одной точки к другой на пути движения, то работа, проделанная над объектом на каждом отрезке пути, зависит от действующей на этом отрезке силы, и эта работа может быть вычислена по уравнению (2.2.1). Общая работа, необходимая для перемещения объекта от x_1 до x_2 , является простой суммой всех индивидуальных работ, и поэтому в этом случае

$$w = - \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx. \quad (2.2.3)$$

Уравнение нельзя интегрировать, пока не известна зависимость силы от положения объекта. Если известна функция $F(x)$, то, взяв интеграл, можно получить полезную формулу для работы.

Пример. Рассчитайте работу, необходимую для подъема ракеты массой 10^5 кг от поверхности Земли до высоты, на которой гравитационным притяжением можно пренебречь.

Метод. В этом расчете нужно принять во внимание уменьшение гравитационной силы с расстоянием. Если x — расстояние от центра Земли, то закон Ньютона для силы тяжести имеет вид $F = -GmM/x^2$, где M — масса Земли ($5,98 \cdot 10^{24}$ кг), m — масса объекта и G — гравитационная постоянная ($G = 6,670 \cdot 10^{-11}$ кг $^{-1}$ ·м 3 ·с $^{-2}$). Расчет работы можно сделать по уравнению (2.2.3), приняв, что x_1 — радиус Земли ($6,38 \cdot 10^6$ м) и $x_2 = \infty$ — бесконечно удаленная точка. Поэтому работа, необходимая для подъема массы на это расстояние, будет

$$w = - \int_R^{\infty} (-GmM/x^2) dx = GmM \int_R^{\infty} (1/x^2) dx = GmM/R.$$

Ответ. $w = (6,67 \cdot 10^{-11} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-2}) \times (10^5 \text{ кг}) \times (5,98 \cdot 10^{24} \text{ кг}) / (6,38 \cdot 10^6 \text{ м}) = 6,25 \cdot 10^{12} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2 = 6,25 \cdot 10^{12} \text{ Дж}.$

Комментарий. При вычислении пренебрегли сопротивлением воздуха. В действительности масса ракеты уменьшается с высотой, причем большая часть массы теряется при сгорании топлива на начальной стадии подъема. Можете ли вы исправить решение так, чтобы учесть эти эффекты?

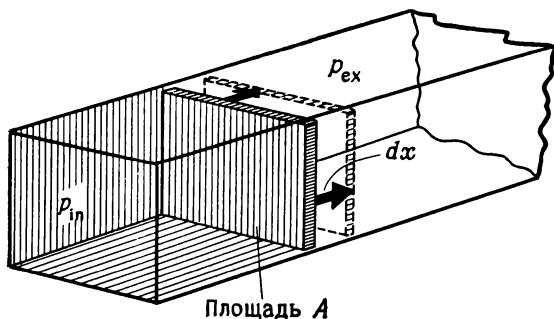


Рис. 2.3. Расчет работы расширения газа.

Следующая стадия — применение уравнения (2.2.3) к расширению и сжатию газов. Простейший путь к решению этой проблемы состоит в рассмотрении прямоугольного поршня, показанного на рис. 2.3. Представим, что поршень не имеет массы, передвигается без трения, не деформируется и идеально пригнан. Придав поршню такие свойства, можно основной упор сделать лишь на свойствах газа и не учитывать технологические или экономические недостатки. Это позволяет сконцентрировать внимание на существе проблемы.

Внутри контейнера находится газ. (Газ не обязательно должен быть идеальным. Не обязательно даже, чтобы это был газ, подойдет любое вещество — жидкое или твердое, но легче рассматривать газы.) Его давление равно p_{in} . Внешнее давление равно p_{ex} . Сила давления газа на внутреннюю поверхность поршня равна $+p_{\text{in}}A$ (толкает поршень вправо), где A — площадь поршня. Сила с внешней стороны поршня равна $-p_{\text{ex}}A$ (толкает поршень влево).

Теперь пусть p_{ex} меньше p_{in} . В этом случае сила, движущая поршень наружу, больше и преобладает тенденция к расширению. Если поршень движется на расстояние dx по направлению к внешнему миру, то он движется против постоянной силы $-p_{\text{ex}}A$. Работа, сделанная поршнем, определяется как $-(\text{сила}) \times (\text{расстояние})$, т. е. в данном случае равна $+p_{\text{ex}}Adx$. Но Adx — это объем, который проходит поршень в течение бесконечно малого расширения (запишем его как dV), и поэтому работа, произведенная *системой над атмосферой*, равна $+p_{\text{ex}}dV$. Однако мы уже согласились, что dw нужно использовать для обеспечения работы, произведенной над системой (заключенным в контейнере газом). Работа, произведенная *над* системой, по величине такая же, но по знаку противоположна работе, произведенной системой над внешним миром (см. подразд. 2.1.A). Поэтому мы приходим к выводу, что *работа, произведенная над системой при изменении объема газа на величину dV против внешнего давления p_{ex} , определяется выражением*

$$dw = -p_{\text{ex}}dV. \quad (2.2.4)$$

Прежде чем продолжить изложение, важно установить, что означает слово «работа» в данном контексте. В термодинамике работе придается особый смысл. Работа обнаруживает себя в виде влияния системы на *окружающую среду*. Когда система совершает работу, она производит ее над окружением (например, вес возрастает на некоторой высоте). Когда работа производится над системой, работа уничтожается в окружающей среде (например, вес уменьшается на некоторой высоте). Когда «работу» рассчитывают, *всегда имеют в виду изменение, обнаруживаемое в окружающей среде*, и это изменение можно наблюдать как увеличение или уменьшение веса.

Такая интерпретация работы важна, если материя устроена так, что p_{ex} больше p_{in} , и внешний мир имеет тенденцию сжимать систему. В этом случае работа производится над системой ($d\omega > 0$) и способность окружения производить работу уменьшается. Величина уничтоженной работы равна $|p_{\text{ex}}dV|$, и, следовательно, работа, производимая над системой, равна

$$d\omega = -p_{\text{ex}}dV.$$

При сжатии dV отрицательно, поэтому $d\omega$ положительно; работа производится над системой, когда последняя сжимается.

Пример (вопрос 2). Теплоту и работу можно выразить и в электрических единицах. Когда ток I пропускается в течение времени t , количество работы, затраченное на прохождение тока через разность потенциалов $\Delta\phi$, составляет $\omega_e = It\Delta\phi$. Очень часто система, над которой производится эта работа, представляет собой сопротивление, и вся работа, проделанная над системой, превращается в тепловую энергию и используется на нагревание другой системы, которая находится в контакте с сопротивлением. В таком случае пропускание некоторого количества электричества может быть приравнено к *теплоте*, передаваемой второй системе. Рассчитайте работу, проделанную при пропускании тока 0,5 А от источника в 12 В в течение 2 мин. Выразите ответ в виде работы, произведенной над сопротивлением, и теплоты, переданной внешней системе, а также в виде изменения внутренней энергии в каждом случае.

Метод. Работа, произведенная над сопротивлением, равна

$$\omega_e^{\text{сопр}} = It\Delta\phi.$$

Эту работу переводят в тепловую энергию, которая переходит в окружающую систему. Таким образом, теплота, перешедшая к сопротивлению, равна

$$q^{\text{сопр}} = -It\Delta\phi,$$

а изменение внутренней энергии сопротивления равно

$$\Delta U^{\text{сопр}} = \omega_e^{\text{сопр}} + q^{\text{сопр}} = It\Delta\phi - It\Delta\phi = 0.$$

Все количество теплоты от сопротивления переходит к системе при постоянном объеме. Поэтому

$$\Delta U^{\text{сист}} = -q^{\text{сопр}} = It\Delta\phi.$$

Ответ. $\omega_e^{\text{сопр}} = (0,5 \text{ А}) \times (120 \text{ с}) \times (12 \text{ В}) = 720 \text{ В} \cdot \text{А} \cdot \text{с} = 720 \text{ Дж}.$

$$\Delta U^{\text{сопр}} = 0.$$

$$q^{\text{сист}} = \omega_e^{\text{сопр}} = 720 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U^{\text{сист}} = q^{\text{сист}} = 720 \text{ Дж}.$$

Комментарий. Отметим, что количество теплоты, подведенное к системе, может быть идентифицировано с количеством работы, произведенным над сопротивлением. Если бы электрическая работа была использована для движения мотора, который сжимает материал, составляющий систему, то внутренняя энергия последней также бы возросла на 720 Дж, но благодаря механической работе, проделанной над ней.

Таблица 2.1

Виды работ

Вообще работа, проделанная над системой, может быть выражена в форме $dw = -F(x)dx$, где dx — «обобщенное смещение» и $F(x)$ — «обобщенная сила». В данной таблице приведены некоторые примеры этого выражения.

Вид работы	dw	Комментарий	Единицы (для dw в Дж)
Изменение объема	$-p_{\text{ex}}dV$	p_{ex} — внешнее давление	p_{ex} в Н/м ² , V в м ³
Изменение площади поверхности	$\gamma d\sigma$	γ — поверхностное натяжение, $d\sigma$ — изменение площади	γ в Н/м σ в м ²
Изменение длины	$f dl$	f — натяжение, а dl — изменение длины	f в Н l в м
Электрическая работа	$\Delta\phi dQ$	$\Delta\phi$ — электрическая разность потенциалов, dQ — количество электричества (условно считается положительно заряженной субстанцией). Таким образом, dQ отрицательна для разряда	$\Delta\phi$ в В Q в Кл

Примечание. В этой главе мы рассмотрим только первый вид работы, но развиваемый метод применим также и к другим видам. Выражение для электрической работы более детально будет объяснено в гл. 11.

Другие виды работы имеют аналогичное выражение (табл. 2.1). Мы пока продолжим рассмотрение pV -работы и посмотрим, что можно извлечь из уравнения (2.2.4).

Свободное расширение в вакуум. Если $p_{\text{ex}} = 0$, то, следовательно, газ, не производит работы по расширению, так как ничто не толкает поршень в обратную сторону:

$$dw = 0 \text{ на каждом участке, поэтому } w = 0. \quad (2.2.5)$$

Расширение против постоянного давления. В этом случае газ расширяется до тех пор, пока на пути поршня не встретится ограничитель или пока внутреннее давление не уменьшится до внешнего. Во время расширения противодействующее внешнее давление p_{ex} остается постоянным (например, когда снаружи поршня находится атмосфера внешнего мира), и работа, производимая над системой при каждом последующем смещении dV , равна $-p_{\text{ex}}dV$. Общая работа, произведенная над системой при расширении от V_i до V_f , есть сумма (интеграл) этих последовательных равных вкладов:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV = -p_{\text{ex}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}} (V_f - V_i).$$

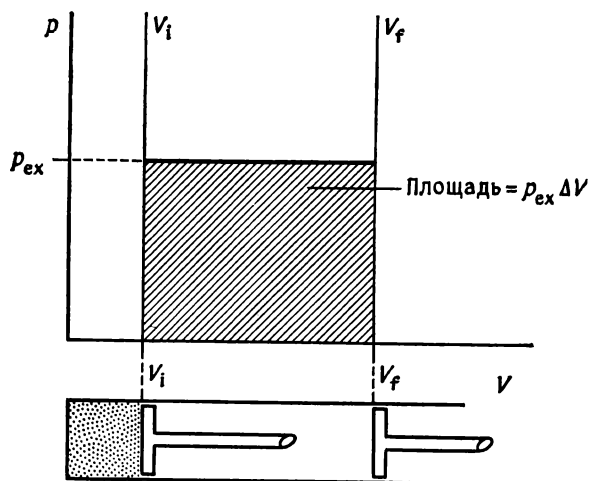


Рис. 2.4. Работа расширения газа против постоянного внешнего давления. Величина работы определяется величиной затемненной поверхности. Этот тип графика называется *индикаторной диаграммой*.

Таким образом, работа, произведенная над системой, равна

$$\omega = -p_{\text{ex}}\Delta V, \quad (2.2.6)$$

т. е. пропорциональна постоянному внешнему давлению и изменению объема $\Delta V = V_f - V_i$. (Греческая заглавная буква дельта Δ обычно используется для обозначения изменений какой-то величины.) Этот результат можно проиллюстрировать графически (рис. 2.4); не принимая во внимание знак, ω равна площади ниже линии $p = p_{\text{ex}}$ между линиями $V = V_i$ и V_f .

Пример (вопрос 4). Упрощенная модель двигателя внутреннего сгорания следующая. В начале силового хода поршня воспламененный газ имеет давление 20 атм и движет поршень против постоянной силы, эквивалентной внешнему давлению в 5 атм. Пролет поршня охватывает 250 см^3 . Сколько работы производится во время силового хода поршня? Какова мощность двигателя, имеющего шесть цилиндров, работающих при 2000 оборотах в минуту (один силовой ход поршня каждого цилиндра происходит на каждом втором обороте)?

Метод. Внешнее давление постоянно, поэтому непосредственно можно использовать уравнение (2.2.6). Мощность — это энергия в единицу времени (Дж/с, или ватт, Вт).

$$\text{Ответ. } \omega = -(5 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2) \times (2,50 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3) = -127 \text{ Дж.}$$

Шесть цилиндров, работающих при 2000 об/мин, развивают следующую мощность:

$$\text{мощность} = (127 \text{ Дж}) \times 6 \times \frac{1}{2} \times (2000/60 \text{ с}^{-1}) = 12,7 \text{ кВт.}$$

Комментарий. Этот расчет чрезвычайно грубый из-за пренебрежения всеми обстоятельствами, уменьшающими эффективность двигателя. Тем не менее он дает определенное представление об энергии и мощности автомобильного двигателя.

Отметим, что проделанная работа зависит от *внешнего* давления. Давление газа внутри поршневого цилиндра может измениться с изменением объема, однако проделанная работа от этого изменения не зависит. Единственное требование состоит в том, чтобы внутреннее давление превышало внешнее, т. е. чтобы система расширялась, а не сжималась.

Обратимое расширение. В термодинамике *обратимым изменением называется такое изменение, которое может быть произведено в обратную сторону при бесконечно малом изменении переменной.* Ключевыми являются слова «бесконечно малое», они «обостряют» общепринятую интерпретацию слова «обратимый». Как это понять?

Допустим, что газ придерживается поршнем так, что внешнее давление только на бесконечно малую величину меньше, чем внутреннее. Газ расширяется. Если, однако, внешнее давление увеличится на бесконечно малую величину, то оно будет больше внутреннего, и газ будет сжиматься. Это и есть обратимая ситуация в полном термодинамическом смысле, так как бесконечно малое изменение осуществляет перемену направления процесса: вместо расширения происходит сжатие. В противоположность этому предположим, что внешнее давление отличается от внутреннего на измеримую величину. Изменение p_{ex} на бесконечно малую величину не сделает его меньше внутреннего давления, и поэтому в данном случае расширение в термодинамическом смысле является *необратимым изменением*.

Если расширение заключенного в объем газа происходит обратимо, то это обязательно значит, что на каждой стадии расширения внешнее давление только на бесконечно малую величину меньше внутреннего. Но внутреннее давление может изменяться в процессе расширения. Отсюда следует, что при расчете проделанной работы необходимо считать p_{ex} фактически равным внутреннему давлению p_{in} на каждой стадии расширения (уравнения, справедливые только для обратимых процессов, мы будем отмечать индексом r):

$$dw = -p_{\text{ex}}dV = -p_{\text{in}}dV. \quad (2.2.7)_{\text{r}}$$

Важно помнить, что, хотя в это выражение и входит давление заключенного в объем газа, оно входит лишь потому, что внешнее давление фактически равно ему (это обеспечивает обратимость).

Общее количество работы, проделанное над системой для изменения объема газов от V_1 до V_2 , получается суммированием всех

бесконечно малых вкладов, определяемых последним уравнением. Это значит, что

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{in} dV. \quad (2.2.8)_r$$

Не обязательно, чтобы p_{in} было постоянным: оно может уменьшаться по мере выдвижения поршня. Другими словами, p_{in} могло бы быть функцией объема V . Этот интеграл можно вычислить, если только знать, как давление газа зависит от его объема. В этом состоит основная связь с материалом гл. 1: если нам известно уравнение состояния газа, то мы можем выразить p_{in} как функцию V и, если повезет, взять интеграл.

Эта процедура может быть проиллюстрирована путем рассмотрения изотермического расширения, если взять в качестве рабочего вещества идеальный газ. Расширение можно сделать изотермическим, поддерживая тепловой контакт между системой и окружением. На практике это означает помещение ее в термостат. Уравнение состояния для такого газа имеет вид

$$pV = nRT. \quad (2.2.9)^\circ$$

При изотермическом расширении T постоянна, т. е. не зависит от V . Следовательно, работа по расширению от V_i до V_f при температуре T может быть найдена подстановкой уравнения (2.2.9) в уравнение (2.2.8):

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{1}{V} \right) dV = -nRT \ln(V_f/V_i),$$

$$w = -nRT \ln(V_f/V_i). \quad (2.2.10)_r^\circ$$

Это уравнение применимо только для обратимых (г) и идеальных (°) систем; \ln — натуральные логарифмы.

Уравнение (2.2.10)_r соответствует общей теории. Когда конечный объем газа больше начального (при расширении), V_f/V_i больше единицы; это значит, что логарифм положителен, и поэтому w отрицательна. Отрицательная величина работы, производимой над системой, показывает, что система производит работу над внешним миром.

Это уравнение также показывает, что система производит больше работы при данном изменении объема (при данном диаметре цилиндра и данном ходе поршня), если температура выше. Это вполне правдоподобно, так как при более высокой температуре заключенный в объеме газ имеет большее давление (и, следова-

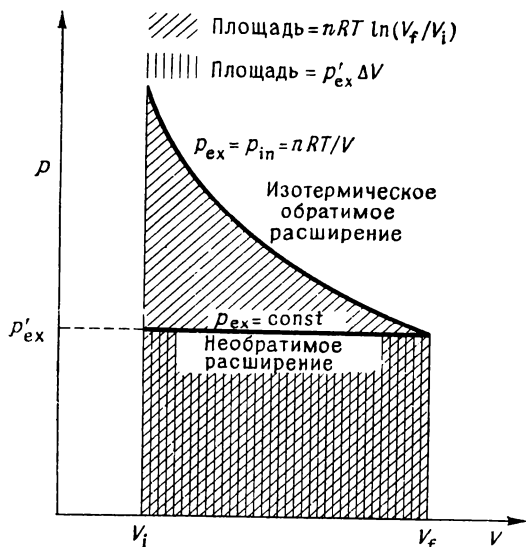


Рис. 2.5. Обратимая изотермическая работа расширения идеального газа определяется площадью ниже изотермы. Отметим, что она больше, чем необратимая работа против постоянного давления.

тельно, для обратимости процесса необходимо действие большей противодействующей силы).

Уравнение (2.2.10) можно выразить графически (*индикаторная диаграмма*). Уравнение показывает, что работа, произведенная при обратимом изотермическом расширении системы, есть площадь поверхности под изотермой $p = nRT/V$ (рис. 2.5). На этот рисунок перенесен прямоугольник из рис. 2.4, который соответствует случаю необратимого расширения против фиксированного внешнего давления.

Из графика совершенно ясно, что в обратимом случае система производит больше работы, чем в необратимом. Это обусловлено тем, что при выравнивании внутреннего давления с внешним давящая сила системы несколько не уменьшается. Работы, больше этой, не может быть получено, так как увеличение противодействующей силы даже на бесконечно малую величину приведет к сжатию.

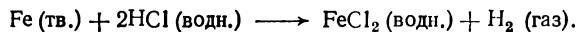
На основании сказанного можно предположить, что *максимальная работа*, которая может быть получена от системы, переходящей из определенного начального в определенное конечное состояние, будет в том случае, когда переход происходит *обратно*. Чем ближе система к *равновесию* (при котором тенденция к расширению и сжатию точно сбалансирована), тем больше можно полу-

чить работы. К сожалению, чем ближе к обратимости данное изменение, тем медленнее производится работа. Свободное расширение происходит быстро, но это не может принести практической пользы. Обратимое расширение происходит бесконечно медленно, но производит максимальное количество работы.

Хотя мы рассмотрели связь между обратимостью, равновесием и максимальной работой для идеального газа, работающего против поршня, эта связь справедлива для всех веществ и всех видов работы.

Пример. Несмотря на то что мы имели дело с далекими от химии концепциями, связанными с поршнями и цилиндрами, высказанные идеи на самом деле имеют и химическое применение. Например, рассчитайте работу, проделанную при растворении 50 г железа в хлористоводородной кислоте в а) закрытом сосуде и б) открытом стакане.

Метод. Происходит реакция



В этой реакции на каждый израсходованный моль железа выделяется 1 моль газа. Газ оттесняет окружающую атмосферу и поэтому производит работу $-\rho\Delta V$. Рассматривая этот газ как идеальный и пренебрегая начальным объемом системы, получим $\rho\Delta V \approx pV(\text{газ}) \approx nRT$. Таким образом, если израсходовано n_{Fe} молей железа, то количество работы, произведенной над системой, будет

$$\text{а) } \omega = -\rho\Delta V = 0 \quad (\text{так как сосуд закрыт и не может расширяться}),$$

$$\text{б) } \omega = -\rho\Delta V = -n_{\text{H}_2}RT = -n_{\text{Fe}}RT.$$

Ответ. а) $\omega = 0$.

$$\text{б) } \omega = -(50 \text{ г}/56 \text{ г/моль}) \times [8,31 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] \times (298 \text{ К}) = 2,21 \text{ кДж}.$$

Комментарий. Это не максимально возможное количество работы, потому что рассматривалось расширение против постоянного внешнего поля.

2.3. Теплота

Внутренняя энергия системы возрастает, когда в систему переходит теплота. Если через стенки переходит количество теплоты dq , то внутренняя энергия возрастает на величину $dU = dq$.

Когда теплота переходит в систему, ее температура повышается. Для бесконечно малого перехода повышение температуры пропорционально количеству сообщенной теплоты:

$$dT \sim dq \text{ или } dT = \text{const} \times dq;$$

величина константы зависит от состава и температуры системы. Более удобно обратить это соотношение, записав его следующим образом:

$$dq = CdT. \tag{2.3.1}$$

Константа C называется *теплоемкостью* системы.

Теплоемкость. В данном разделе мы рассмотрим некоторые свойства теплоемкости, поскольку с ее помощью теплоту, переходящую к

системе, можно выразить в виде результирующего роста температуры, который легко определить экспериментально.

Если C велика, то переход данного количества теплоты к системе приведет лишь к небольшому увеличению температуры (система обладает большой емкостью по отношению к теплоте); но если она мала, то же количество теплоты сможет вызвать большое увеличение температуры. Вода имеет большую теплоемкость: чтобы сделать ее горячей, нужно очень много теплоты; она с успехом используется в системах центрального отопления, потому что медленным потоком воды можно транспортировать очень большое количество теплоты.

Величина C зависит от размера системы: большое тело требует больше теплоты, чем небольшое, для того, чтобы одинаково повысить их температуру. Часто бывает нужно говорить о теплоемкости данного количества вещества, и имеет смысл выбрать в качестве количественной меры 1 моль. Теплоемкость 1 моля вещества записывается символом C_m и называется *молярной теплоемкостью*.

Теплоемкость зависит также от условий, при которых происходит переход теплоты к системе. Предположим, что система заключена в постоянный объем; тогда количество теплоты, необходимое для подъема температуры на величину dT , есть некоторая величина $C_V dT$, где индекс u C означает, что поддерживается постоянный объем. Если вместо этого системе разрешить расширяться (или сжиматься) при подводе теплоты, то ее количество, необходимое для повышения температуры на ту же величину, будет $C_p dT$, где индекс p означает, что поддерживается постоянное давление. Во втором случае в отличие от первого система уже будет изменяться в размерах и поэтому будет производить работу. Следовательно, C_p не будет такой же, как C_V , так как нужно учесть работу, сделанную системой: теплота превращается в работу расширения, а не расходуется исключительно на повышение температуры системы.

Теплоемкости при постоянных объеме и температуре являются особыми случаями общего определения теплоемкости, даваемого уравнением (2.3.1). Это значит, что обе теплоемкости могут быть определены путем добавления индекса, обозначающего или постоянный объем, или постоянное давление:

$$C_V = dq/dT \quad (\text{при постоянном объеме}),$$

$$C_p = dq/dT \quad (\text{при постоянном давлении}).$$

Если одна или несколько переменных поддерживаются постоянными, в то время как другие изменяются, то производные называются *частными производными* по отношению к изменяющейся переменной. Знак d заменяется на ∂ , а постоянные величины указыва-

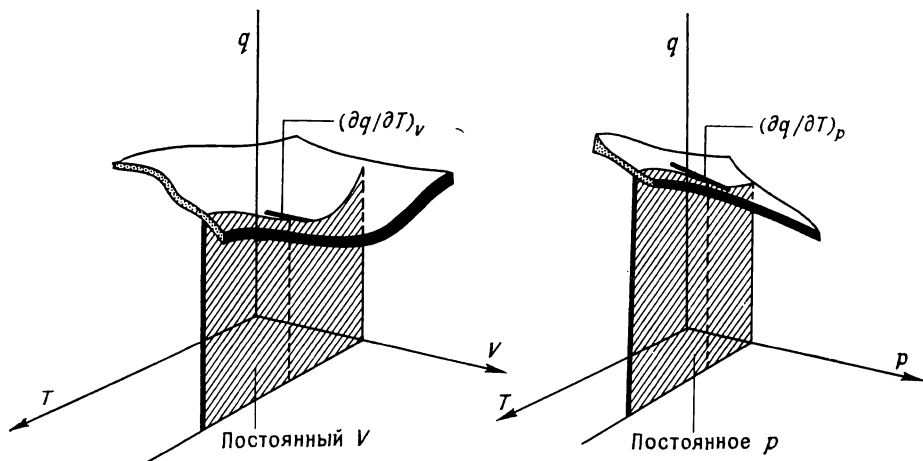


Рис. 2.6. Частные производные в уравнении (2.3.2) являются градиентами по отношению к температуре при постоянном объеме или постоянном давлении.

ются индексами. Это иллюстрируется на рис. 2.6. Поэтому можно написать

$$C_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p. \quad (2.3.2)$$

Пример. Функцией двух переменных, с которой мы уже встречались, является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (стр. 49), которое для единичного количества вещества читается так:

$$p(V, T) = RT/(V - b) - a/V^2.$$

Найдите частные производные p по отношению к V и T .

Метод. Чтобы найти $(\partial p/\partial T)_V$, дифференцируем $p(V, T)$ по T , приняв V за константу (так же, как R , a и b).

Чтобы найти $(\partial p/\partial V)_T$, дифференцируем по V , поддерживая T постоянной.

Ответ. $(\partial p/\partial T)_V = R/(V - b)$.

$$(\partial p/\partial V)_T = -RT/(V - b)^2 + 2a/V^3.$$

Комментарий. Обе частные производные сами являются функцией V и T , и поэтому можно было бы попытаться найти четыре вторые производные. Как мы увидим позже, чрезвычайно важен вывод, что $\partial^2 p/\partial V \partial T = \partial^2 p/\partial T \partial V$, который вы можете здесь проверить.

Теплоемкость C_V определяется как теплота, переданная телу, но ее можно связать и с увеличением внутренней энергии. При переходе теплоты при постоянном объеме никакой работы над системой не производится. Следовательно, прирост внутренней энергии

равен количеству перешедшей теплоты: $dU = dq$. Таким образом, C_V можно записать в виде

$$C_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.3.3)$$

Это уравнение открывает путь для полезных термодинамических расчетов (см. гл. 3).

Более формальный вывод последнего соотношения состоит в следующем. Первый закон термодинамики можно записать так:

$$dU = dq + dw.$$

Если изменение объема не происходит, то $dw = 0$, так как $dV = 0$, и поэтому

$$(dU)_V = (dq)_V - (pdV)_V = (dq)_V. \quad (2.3.4)$$

(Постоянство объема обозначается добавлением индекса V к инкрементам.) Подстановка в уравнение (2.3.1) сразу приводит к выражению для C_V через внутреннюю энергию.

Необходимо подчеркнуть, что $(dq)_V$ можно приравнять к dU только тогда, когда все формы работы, отличающиеся от pV -работы, запрещены. Это важное ограничение, поскольку позднее мы столкнемся с системами, где разрешена электрическая работа. Когда кроме pV -работы не происходит никакой другой работы, мы говорим о *нулевой общей работе*.

Энтальпия. Однако как быть с C_p ? Есть ли термодинамическая функция, являющаяся мерой $(dq)_p$ — теплоты, поглощаемой при постоянном давлении? Ее легко вывести простым прибавлением произведения pV к внутренней энергии U . Это приводит к новой величине H :

$$H = U + pV.$$

Сейчас покажем, что dH можно отождествить с количеством теплоты, передаваемой системе при постоянном давлении: $dH = (dq)_p$.

Сначала рассмотрим, что происходит с H при изменении давления и объема системы. U изменяется до $U + dU$, p — до $p + dp$, V — до $V + dV$. Таким образом, H изменяется до

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) = U + dU + \\ &+ pV + pdV + Vdp + dpdV. \end{aligned}$$

Поскольку мы рассматриваем только бесконечно малые изменения, последним членом, являющимся дважды бесконечно малой величиной, можно пренебречь. Член $U + pV$ в правой части можно заменить на H ; тогда изменение H будет

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (2.3.5)$$

Этот результат можно получить проще. Из определения $H = U + pV$ дифференциал dH равен $dU + d(pV)$. Дифференцируя второй член, как произведение, получаем $(dp)V + pdV$. С этого места мы будем пользоваться только этим приемом, не обращая внимания на то, что этот прием основан лишь на грубом приближении.

Далее, подставим $dU = dq - pdV$ в это уравнение для dH . Инеродный член pdV сокращается, и остается

$$dH = dq + Vdp \quad (\text{нулевая общая работа}). \quad (2.3.6)$$

Теперь наложим условие, что давление поддерживается постоянным; тогда Vdp равно нулю, и остается

$$(dH)_p = (dq)_p \quad (\text{нулевая общая работа}). \quad (2.3.7)$$

Это показывает, что прирост H равен количеству теплоты, перешедшей к системе при постоянном давлении.

Пример (вопрос 10). Воду довели до температуры кипения при давлении 1 атм. Когда через сопротивление, находящееся в тепловом контакте с ней, пропустили электрический ток в 0,5 А от 12-вольтового источника в течение 5 мин, было обнаружено, что отогналось, а затем сконденсировалось 0,798 г воды. Рассчитайте изменение мольной внутренней энергии и мольную энтальпию испарения воды ($\Delta U_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$).

Метод. Изменение H_2O (ж.) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (газ) сопровождается изменением внутренней энергии $\Delta U_{\text{исп}} = q_{\text{исп}} + w_{\text{исп}}$. Теплота, поглощаемая во время испарения, равна количеству электрической работы, произведенной над сопротивлением, или $q_{\text{исп}} = It\Delta\phi$; см. пример на стр. 69. Работа, затраченная на испарение, равна работе расширения при превращении жидкой воды в водяной пар, или $-p\Delta V$, где ΔV — изменение объема. Если предположить идеальное поведение газа, то его объем будет nRT/p , а поскольку объем газа будет намного больше объема такого же количества воды, можно написать, что $\Delta V = V(\text{газ}) - V(\text{ж.}) \approx V(\text{газ})$. Отсюда $p\Delta V \approx nRT$. Следовательно,

$$\Delta U = It\Delta\phi - nRT.$$

Далее $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, так как $\Delta p = 0$, поэтому

$$\Delta H = It\Delta\phi.$$

Величина n может быть получена из массы испарившейся воды и ее молекулярной массы (18 г/моль).

Ответ. $n = (0,798 \text{ г}) / (18,0 \text{ г/моль}) = 0,044 \text{ моль}$.

$$\begin{aligned} \Delta U &= (0,5 \text{ А}) \times (300 \text{ с}) \times (12 \text{ В}) - (0,044 \text{ моль}) \times \\ &\quad \times [8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] \times (373 \text{ К}) = 1800 \text{ Дж} - 136 \text{ Дж} = 1664 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\Delta U_{\text{исп, м}} (373 \text{ К}) = (1,66 \text{ кДж}) / (0,044 \text{ моль}) = 37,7 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H_{\text{исп, м}} (373 \text{ К}) = (1,80 \text{ кДж}) / (0,044 \text{ моль}) = 40,9 \text{ кДж/моль}.$$

Комментарий. Отметим, что изменение энтальпии больше, чем изменение внутренней энергии, так как она учитывает количество работы, которая должна быть совершена, чтобы произошло изменение состояния и чтобы «отодвинуть атмосферу». Как ΔU , так и ΔH положительны, поскольку энергия переходит к системе, чтобы осуществить испарение.

Полученный результат может быть использован для определения C_p :

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.3.8)$$

Кажется, все, что мы сделали,— это заменили q на нечто, называемое H . Тем не менее H окажется очень полезным параметром, и введение его является не только упражнением в выводе уравнений. В действительности H играет центральную роль в химии, так как на практике передача теплоты часто происходит при постоянном давлении (типичный общий пример — реакция в открытом сосуде). Поскольку H очень широко используется, она имеет собственное имя — *энтальпия* системы:

$$\text{энтальпия: } H = U + pV. \quad (2.3.9)$$

Отметим, что p — давление системы и что форма pV — это частное определение энтальпии, не налагающее никакого ограничения на применимость только к идеальным газам.

Сравнение теплоемкостей. Мы намеревались выразить переход теплоты в виде изменения температуры. Выше мы нашли, что для нулевой общей работы количество теплоты при постоянном объеме можно отождествить с изменением внутренней энергии системы, а при постоянном давлении — с изменением нового свойства — энтальпии.

В чем отличие энтальпии от внутренней энергии? Когда теплота переходит в систему при постоянном давлении, не вся увеличенная внутренняя энергия остается в системе; некоторая ее часть возвращается назад в окружение в виде работы. Следовательно, изменения энтальпии и внутренней энергии отличаются на величину работы, затраченной на изменение размеров системы. Во многих химических проблемах нас интересует выделение теплоты при постоянном давлении, поэтому важно знать энтальпию системы, а не ее внутреннюю энергию. Этот вопрос подробно рассматривается в гл. 4.

Теплоемкости при постоянных объеме и давлении также отличаются на величину работы, необходимой для изменения размеров системы. Поскольку в случае C_p производится работа, повышение температуры от данного количества перешедшей теплоты будет меньше, и поэтому C_p будет больше C_v . Различие больше для газов, чем для жидкостей и твердых веществ, так как последние мало изменяются в объеме при нагревании и поэтому производят мало работы. Мы укажем на одну важную особенность этого заключения в следующей главе, но то, что C_p больше C_v , остается справедливым.

Разность между C_p и C_v можно легко рассчитать для идеального газа, так как связь между энтальпией и внутренней энергией

Таблица 2.2

Теплоемкости при 25 °С

	$C_{V,m}$, Дж/(К·моль)	$C_{p,m}$, Дж/(К·моль)
He, Ne, Ar, Kr, Xe	12,47	20,78
H ₂	20,50	28,81
O ₂	21,01	29,33
N ₂	20,83	29,14
CO ₂	28,83	37,14
NH ₃	27,17	35,48
CH ₄	27,43	35,74

зависит только от температуры:

$$H = U + pV = U + nRT.$$

Когда температура системы повышается от T до $T + dT$, соответствующее изменение энтальпии dH связано с изменением энергии dU соотношением

$$dH = dU + nRdT.$$

Мы видели, что $dH = C_p dT$ и $dU = C_v dT$, поэтому

$$C_p - C_v = nR. \quad (2.3.10)^\circ$$

Мольная теплоемкость газов сама по себе имеет величину порядка R [около 8 Дж/(К·моль); см. табл. 2.2], поэтому различие между C_p и C_v весьма значительно.

Последнее уравнение применимо только к идеальным газам, общий же случай будет рассмотрен в следующей главе.

2.4. Что такое работа и что такое теплота?

В этом разделе мы дадим простую качественную интерпретацию некоторых термодинамических понятий, но не более подробно, чем было необходимо при рассмотрении газов. Описание можно сделать более точным и количественным; этот вопрос рассматривается в *статистической механике* (часть 2).

Мы отождествляем термодинамическую внутреннюю энергию с молекулярной энергией. Молекулярная энергия сосредоточена в молекулярных связях, в поступательном, колебательном и вращательном движениях молекул.

Нагревание — это путь к увеличению внутренней энергии, поскольку оно стимулирует движение молекул. Когда объект нагре-

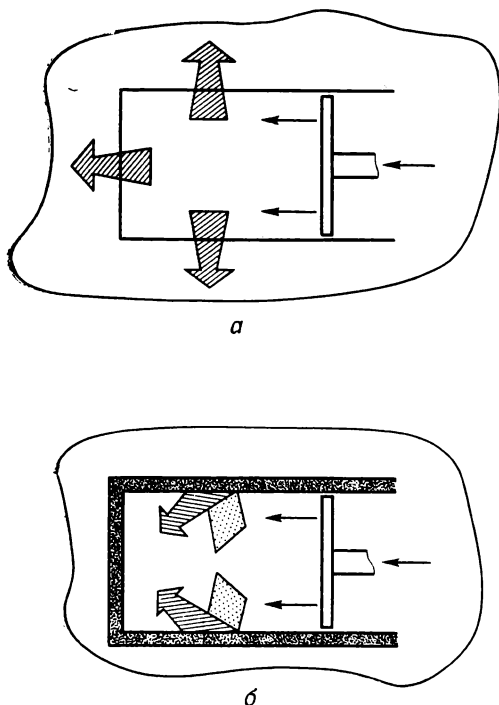


Рис. 2.7. Тепловые потоки при изотермическом и адиабатическом сжатии.

а — изотермическое сжатие (тепловой контакт); *б* — адиабатическое сжатие (теплоизоляция).

ваются, движение молекул становится неупорядоченным. Подвод теплоты к газу заставляет молекулы двигаться беспорядочно во всех направлениях. Когда нагревается твердое вещество, атомы, хотя и колеблются в областях их локализации, но делают это в случайных направлениях (или, по крайней мере, смещения вправо происходят так же часто, как и смещения влево, поэтому общего смещения обнаружить нельзя). *Теплота стимулирует беспорядочное*

движение. Это неупорядоченное движение мы называем *тепловой энергией.*

Работа включает организованное движение. Когда пружина сжимается, атомы сближаются друг с другом в определенном направлении; они удаляются друг от друга, когда пружина распрямляется. Когда поршень сжимает газ, первоначальный эффект состоит в ускорении движения молекул в направлении движения поршня (что происходит далее, мы сейчас рассмотрим). *Работа стимулирует организованное движение.*

Если газ сжимается *изотермически* (т. е. начальная температура поддерживается отводом теплоты), то ускоренные молекулы сталкиваются с проводящими стенками сосуда и их атомы колебательно возбуждаются. Молекулы теснятся по направлению к внешнему миру. Но затем их движение разупорядочивается, так что работа сжатия вырождается в тепловую энергию окружения (рис. 2.7, *а*).

Если газ сжимается *адиабатически* (т. е. теплота не входит и не выходит из системы), то ускоренные молекулы сталкиваются с изолированными стенками, которые не могут передавать тепловую энергию от системы. Столкновение с другими молекулами об-

разца приводит к тому, что ускоренное движение одной молекулы становится беспорядочным по направлению, а его энергия распределяется между другими молекулами. Таким образом, возрастание внутренней энергии проявляется как рост температуры сжатого газа, и она накапливается в виде тепловой энергии системы (рис. 2.7, б).

Теперь можно понять, что подразумевается, когда говорят «работа *вырождается* в теплоту»: это значит, что направленное молекулярное движение становится неупорядоченным. Второй закон термодинамики устанавливает, может ли быть получено организованное движение из хаотического (гл. 5).

Литература

- Smith E. B., Basic chemical thermodynamics (2nd ed.), Clarendon Press, Oxford, 1977.
Mahan B. H., Elementary chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1963.
Klotz I. M., Rosenberg R. M., Chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1972.
Zemansky M. W., Heat and thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1957.
Nash L. K., Bibliography of thermodynamics; J. Chem. Educ., 64, 42 (1965).

Задачи

- 2.1. Рассчитайте работу, необходимую для поднятия массы в 1 кг на высоту 1 м над поверхностью: а) Земли, где $g=9,8 \text{ м/с}^2$, и б) Луны, где $g=1,6 \text{ м/с}^2$.
- 2.2. Какое количество работы должен совершить человек, чтобы подняться по лестничному маршу? Примем массу человека равной 150 фунтам и предположим, что он поднимается на 10 футов.
- 2.3. Рассчитайте работу, необходимую для сжатия пружины на 1 см, если ее силовая постоянная равна $2 \cdot 10^5 \text{ Н/м}$. Какую работу необходимо проделать, чтобы растянуть пружину на 1 см?
- 2.4. В космическом аппарате, предназначенном для достижения поверхности Марса, имелось приспособление для сбора образцов. В этом приспособлении была пружина с силовой постоянной $2 \cdot 10^6 \text{ Н/м}$, связанная с эксцентриком, который поочередно сжимал и разжимал ее на 1 см от положения равновесия. Необходимо было тщательно спланировать силовое питание, и поэтому возник вопрос о мощности, необходимой для того, чтобы привести в действие собиратель образцов. Какое количество работы необходимо проделать над пружиной, чтобы сжать и разжать ее 1000 раз? Какую мощность (в ваттах) должен иметь электромотор, чтобы эти 1000 осцилляций происходили за 1000 с? Пружина находится в контакте с термически изолированной массой металла теплоемкостью 4,2 кДж/К. Если начальная температура равна 20 °С, то какой будет температура металла после 1000 осцилляций?
- 2.5. В некотором техническом проекте сила, действующая на массу 2 г, изменяется по закону $-F \sin(\pi x/a)$. Рассчитайте работу, необходимую для передвижения этой массы: а) от $x=0$ до $x=a$ и б) от $x=0$ до $x=2a$.
- 2.6. В сосуде сечением 100 см^2 с незакрепленной перегородкой проводится химическая реакция. Во время реакции эта перегородка перемещается на 10 см против внешнего давления 1 атм. Какую работу проделывает реакция над внешним миром?

- 2.7. Используя ту же систему, что и в предыдущей задаче, рассчитайте работу, проделанную в том случае, когда атмосферное давление заменено массой 5 кг, действующей на поршень. Какая работа совершается, когда та же масса установлена на поршень сечением 200 см^2 , передвигающийся на то же расстояние?
- 2.8. В другой реакции, проведенной в том же аппарате, что и выше, происходит сжатие на 10 см. Оцените работу, произведенную при этом изменении.
- 2.9. Кусочек твердой двуокиси углерода весом 5 г испаряется в сосуде емкостью 100 см^3 , находящемся при комнатной температуре. Рассчитайте работу, произведенную в расширяющейся до давления 1 атм системе а) изотермически против давления 1 атм и б) изотермически и обратимо.
- 2.10. 1 моль карбоната кальция нагрет до 700°C , при этом он разлагается. Операция проводилась в контейнере, закрытом поршнем, который вначале соприкасался с образцом и прижимался к нему атмосферным давлением. Сколько работы проделано при полном разложении?
- 2.11. Был повторен тот же опыт, что и в предыдущей задаче, только карбонат нагревали в открытом сосуде. Сколько работы проделано при разложении?
- 2.12. Полоска магния массой 15 г опущена в лабораторный стакан с разбавленной хлористоводородной кислотой, при этом поддерживается постоянная температура. Какая работа будет проделана над окружающей атмосферой при прохождении реакции?
- 2.13. Мы должны уметь рассчитывать работу расширения реальных газов. В случае обратимого расширения или сжатия необходимо знать, как давление зависит от объема замкнутой системы. Такая информация содержится в уравнении состояния, и в следующих нескольких задачах используется одно из имеющихся приближенных уравнений. Прежде всего рассчитайте работу, проделанную при изотермическом обратимом расширении газа, который удовлетворяет виральному уравнению состояния

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + \dots).$$

- 2.14. В виральном уравнении, которое описывает поведение аргона при 273 K , $B = -21,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $C = 1200 \text{ см}^6/\text{моль}^2$. Рассчитайте: а) работу обратимого изотермического расширения при этой температуре, б) работу расширения против постоянного давления 1 атм и в) работу расширения, предположив, что аргон ведет себя идеально. Примите, что $V_{m,i} = 500 \text{ см}^3$ и $V_{m,f} = 1000 \text{ см}^3$.
- 2.15. Удобной моделью реального газа является вандерваальсов газ; нам известно, откуда возникают параметры a и b . Полезно посмотреть, как эти параметры влияют на работу изотермического обратимого расширения. Рассчитайте эту работу и объясните физически, как a и b появляются в конечном выражении.
- 2.16. Постройте на одном графике индикаторные диаграммы для изотермического расширения: а) идеального газа, б) вандерваальсова газа, для которого $b = 0$ и $a = 4,2 \text{ дм}^6 \cdot \text{атм}/\text{моль}$, и в) то же для $a = 0$ и $b = 5,105 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль}$. Это покажет, как при изменении параметров a и b изменяется площадь под изотермой и, следовательно, работа. Выбранные значения a и b преувеличивают отклонения от идеальности для нормальных условий, но такое преувеличение полезно, так как наблюдаются значительные искажения индикаторной диаграммы.
- 2.17. Покажите, что работа изотермического обратимого расширения вандерваальсова газа может быть выражена в виде приведенных переменных и что, определив приведенную работу как $w_r = 3bw/a$, можно получить выражение, не зависящее от природы газа.
- 2.18. Метод частного дифференцирования (стр. 76) очень полезен, если точно определено, что только одна переменная, например x в df/dx , претерпевает изменение, а все другие можно считать постоянными. Для практики возьмите а) уравнение идеального газа, б) уравнение Дитеричи (табл. 1.4) и определите $(\partial p/\partial T)_V$ и $(\partial p/\partial V)_T$. Затем подтвердите, что $\partial^2 p/\partial V \partial T = \partial^2 p/\partial T \partial V$.
- 2.19. Частные производные имеют реальный физический смысл. Например, возь-

мом выражения для двух частных производных p для идеального газа, полученные в предыдущей задаче, и ответим на следующий вопрос. При оценке давления, оказываемого газом, температура измерялась с точностью 1%, а объем — с точностью 2%. Какова ошибка в предсказании давления из-за а) неточности измерения температуры, б) неточности измерения объема и в) обеих неточностей?

2.20. Принцип равного распределения (стр. 24) позволяет вычислить внутреннюю энергию идеального газа. В случае одноатомного газа он дает $U = (3/2)nRT$. Это уравнение (и другие ему подобные для более сложных молекул) позволяет очень быстро определить теплоемкость этих веществ. Выведите выражение для теплоемкости: а) одноатомного идеального газа и б) находящейся в поступательном движении вращающейся нелинейной многоатомной молекулы.

2.21. Когда 1 г воды принимает 1 калорию теплоты при 14,5°C, ее температура повышается до 15,5°C. Какова молярная теплоемкость воды при этой температуре? Выразите ответ в кал/(град·моль) и Дж/(К·моль).

2.22. Теплоемкость гелия при постоянном давлении равна 20,79 Дж/(К·моль). Сколько теплоты требуется для повышения температуры 1 моля гелия на 10 К, когда он находится: а) в сосуде при постоянном объеме и давлении 10 атм и б) в сосуде с поршнем при постоянном внешнем давлении 10 атм? Сколько работы производится в каждом случае?

2.23. Теплоемкость воздуха при комнатной температуре и давлении 1 атм примерно равна 21 Дж/(К·моль). Сколько теплоты требуется, чтобы нагреть пустую комнату на 10 К при комнатной температуре? Пусть комната имеет размеры 5 м×5 м×3 м. Сколько времени нагреватель в 1 кВт будет нагревать комнату, если пренебречь потерями теплоты?

2.24. Допустим, что теплоемкость воды имеет величину, вычисленную в задаче 2.21 во всем интервале температур существования жидкого состояния. Сколько теплоты нужно затратить для нагревания 1 кг воды от комнатной температуры до точки кипения? Сколько времени должен работать нагреватель в 1 кВт, чтобы дать такое количество энергии?

2.25. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения. Рассчитайте: а) w , б) q , в) ΔU и г) ΔH для этого процесса. [$\Delta H_{\text{исп}}$ (373 К) = 40,6 кДж/моль.]

2.26. То же количество воды, что и в предыдущей задаче, испаряют в большом контейнере, давление в котором только 0,1 атм. Рассчитайте те же четыре параметра для данного процесса при температуре кипения воды (46°C) и этом давлении [$\Delta H_{\text{исп}}$ равна 44 кДж/моль].

2.27. В каждой из двух последних задач использовался электрический источник теплоты. Сколько теплоты необходимо в каждом случае и какой мощности (в ваттах) нагреватель требуется, чтобы провести все испарение за 10 мин в каждом случае? С какой высоты должна упасть масса 10 кг, чтобы обеспечить требуемую энергию?

2.28. Теплоемкость воды в интервале 25—100°C $C_{p,m} = 75,48$ Дж/(К·моль). Сколько теплоты необходимо для нагревания 1 кг воды от 25°C до кипения при атмосферном давлении?

2.29. Поршень, оказывающий давление 1 атм, находится на поверхности воды при 100°C. Давление уменьшили на бесконечно малую величину, и в результате испарилось 10 г воды. На этот процесс израсходовано 22,2 кДж теплоты. Каковы значения q , w , ΔU , ΔH и ΔH_m для испарения?

2.30. Одним из факторов, учитываемых при выборе холодильных жидкостей, является их энтальпия испарения. Был синтезирован новый фтороуглерод с $ОММ = 102$, и небольшое его количество помещено в сосуд с электрическим нагревателем. При давлении 650 мм рт. ст. жидкость кипит при 78°C. Когда она закипела, было найдено, что при пропускании через нагреватель, помещенный в жидкость, тока в 0,232 А от 12-вольтового источника в течение 650 с получилось 1,871 г дистиллата. Каковы значения молярной энтальпии и внутренней энергии испарения фтороуглерода?

3 Первый закон термодинамики.

Разработка концепций

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Определить *экстенсивные* и *интенсивные* свойства (стр. 87), *функцию состояния* и *функцию перехода* (стр. 87) и *полные (точные) дифференциалы* (стр. 89).

2. Выразить изменения внутренней энергии в виде изменений объема и температуры [уравнение (3.1.3)].

3. Использовать свойства *частных производных* для вывода уравнений зависимости внутренней энергии от температуры при постоянном давлении [уравнение (3.2.11)] и зависимости энтальпии от температуры при постоянном объеме [уравнение (3.2.13)].

4. Определить *изобарный коэффициент расширения* (стр. 96) и *изотермический коэффициент сжатия* (стр. 98).

5. Объяснить значение для термодинамики *опыта Джоуля—Томсона*, определить *коэффициент Джоуля—Томсона* и описать его значение для сжижения газов (стр. 100).

6. Вывести соотношение между теплоемкостями при постоянном объеме и постоянном давлении [уравнение (3.2.19)] и применить его к твердым веществам, газам и жидкостям.

7. Вычислить работу, производимую идеальным газом при *адиабатическом изменении* [уравнение (3.2.20)].

8. Рассчитать конечные объем, давление и температуру идеального газа при обратимом адиабатическом изменении объема [уравнения (3.2.29), (3.2.31) и (3.2.33)].

Введение

В предыдущей главе мы установили, что подразумевается под работой и теплотой, и указали, как с ними обращаться в простых ситуациях. Мы видели, что работа расширения может быть вычислена с помощью выражения $-p_{\text{ex}}dV$ и что теплота, передаваемая системе, может быть связана с изменением температуры выражением $dq = CdT$. Мы также познакомились с математическим выражением первого закона термодинамики в форме $dU = dq + dw$.

В данной главе эти элементарные соотношения развиваются дальше. Первый раздел важен потому, что необходимо четко знать, что подразумевается под термином «функция состояния». Следующий

щий раздел предназначен для тех, кто желает продвинуться чуть дальше в понимании того, как пользоваться термодинамическими выражениями. К этому разделу можно вернуться позже, когда в этом появится необходимость.

3.1. Функции состояния и дифференциалы

Обычно свойства классифицируют, основываясь на том, зависят они или нет от количества вещества, составляющего систему. Внутренняя энергия системы зависит от количества вещества, которое она содержит: удвоение количества вещества удваивает внутреннюю энергию. Это пример *экстенсивного свойства*. Другие примеры — масса, теплоемкость и объем. Некоторые свойства не зависят от количества присутствующего вещества. Они называются *интенсивными свойствами*, например температура, плотность, давление, вязкость и молярные свойства (молярный объем, молярная теплоемкость и т. д.).

Некоторые величины являются свойствами состояния системы, но другие связаны с тем, что происходит в системе во время изменения состояния. Внутренняя энергия — пример параметра первого типа, так как систему в данном конкретном состоянии можно рассматривать с той точки зрения, что она обладает данной конкретной внутренней энергией. Работа, производимая над системой, w — пример параметра второго типа: мы не говорим, что система обладает данным количеством «работы» или что ее «работа» имеет определенную величину. Свойства первого типа называются *функциями состояния*. Примерами функции состояния являются объем, давление, температура, плотность, показатель преломления и т. д. Свойства, которые зависят от пути перехода из одного состояния в другое, называются *функциями перехода*.

Классификация свойств системы на функции состояния и функции перехода очень важна для термодинамики. Чтобы это оценить, начнем с рассмотрения значения такой классификации для первого закона термодинамики. В связи с этим законом центральное место занимает утверждение, что *функция состояния, будучи свойством состояния, в котором находится система, не зависит от пути, каким было получено это состояние*.

Различие можно проиллюстрировать, обратившись к изменениям, которые сопровождают расширение и сжатие газа или любого другого пригодного вещества. Рассмотрим рис. 3.1. Начальное состояние системы $p_1V_1T_1$ имеет внутреннюю энергию U_1 . Над системой произведена работа, в результате которой она адиабатически сжалась до объема V_1 , при этом давление стало p_1 , а температура T_1 . Новое состояние имеет внутреннюю энергию U_1 , а работа, сделанная над системой во время ее перехода из на-

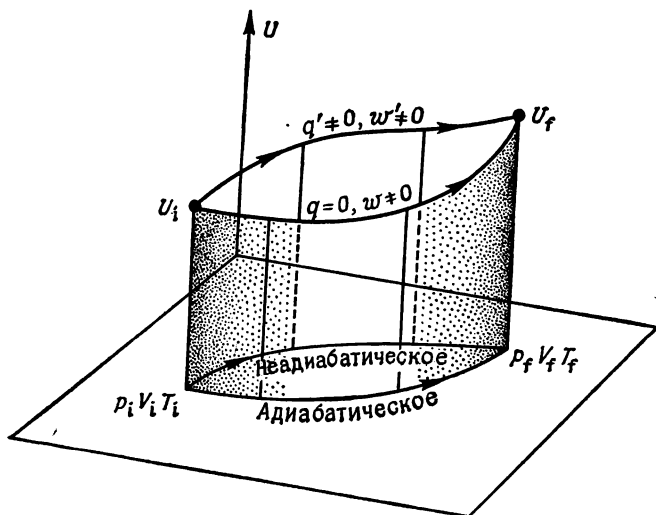


Рис. 3.1. Параметры q и w зависят от пути, но U зависит только от состояния системы.

чального состояния в конечном, равна w . Отметим терминологию: U есть функция состояния, а w — функция перехода.

Теперь представим другой процесс, в котором начальные и конечные условия те же: $p_i V_i T_i$ и $p_f V_f T_f$, но сжатие неадиабатическое. Внутренняя энергия начального состояния U_i та же, что и раньше (так как она является функцией состояния), то же относится к внутренней энергии конечного состояния. Однако, поскольку некоторое количество теплоты q' уходит из системы, работа w' , производимая над системой, отличается от w . В этом состоит различие между функцией состояния и функцией перехода: U_f остается неизменной, как и U_i , и, следовательно, U — функция состояния, но w отличается от w' , а q — от q' , и, следовательно, они не являются функциями состояния.

Откуда нам известно, что U является функцией состояния? Это утверждает первый закон термодинамики, ибо, если бы это было не так, мы могли бы получать работу из ничего, т. е. могли бы осуществить вечное движение. Чтобы пояснить это, предположим, что U не является функцией состояния. Тогда она будет иметь величину, которая зависит от пути перехода системы из состояния в состояние. По пути 1 (рис. 3.2) U изменяется от U_i до U_f . При возвращении в начальное состояние (по пути 2) U изменяется от U_f до U_i , и, если U — не функция состояния, U_i может отличаться от U_i . Следовательно, просто изменяя состояние системы от $p_i V_i T_i$ до $p_f V_f T_f$ и обратно до $p_i V_i T_i$, мы изменяем внутреннюю энергию

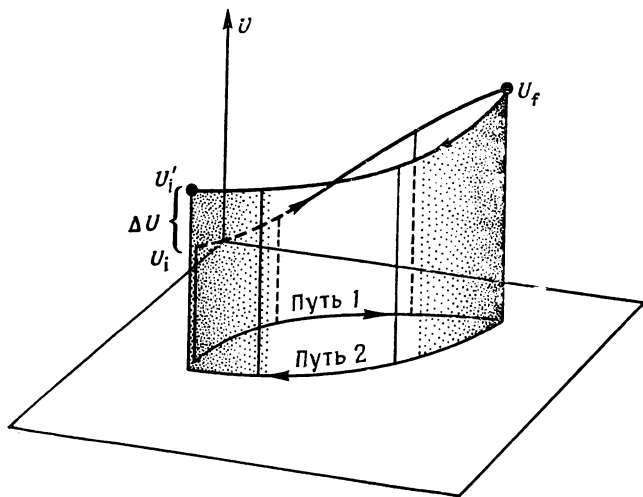


Рис. 3.2. Ситуация, которая могла бы наблюдаться, если бы U не была функцией состояния. При прохождении цикла по пути 1, а затем по пути 2 внутренняя энергия могла бы генерироваться.

от U_i до U_i' . Если выбрать такие пути, при которых U_i' больше U_i , то во время циклического превращения будет генерирована энергия в количестве $\Delta U = U_i' - U_i$, которую мы смогли бы обратить в полезную работу.

Опыты показали, что механизмы вечного движения построить нельзя; это прискорбный факт жизни. Из этих опытов можно сделать вывод, это энергия не может создаваться из ничего; это значит, что U есть функция состояния.

Бесконечно малое изменение U обозначается как dU . Если система трансформируется по какому-либо пути (например, изотермически сжимается), то U будет изменяться от U_i до U_f и изменение U можно рассчитать, складывая отдельные изменения dU :

$$\Delta U = \int_{U_i}^{U_f} dU = U_f - U_i. \quad (3.1.1)$$

Величина ΔU , вычисленная таким образом, не зависит от пути: если начальное и конечное состояния не изменяются, то все пути дают одно и то же значение ΔU . Мы подчеркиваем это, говоря, что dU — *полный или точный дифференциал*.

Бесконечно малый приток теплоты в систему обозначается как dq . Если система трансформируется по какому-либо пути, то об-

щий приток теплоты может быть получен сложением отдельных dq :

$$q = \int_{\text{по пути}} dq. \quad (3.1.2)$$

Отметим, однако, различие между этим и предыдущим уравнениями. Во-первых, мы не пишем Δq , так как q — не функция состояния, и изменение теплоты не может быть выражено в форме $q_i - q_f$. Во-вторых, мы должны точно определить путь интегрирования, поскольку q зависит от выбранного пути. Мы подчеркиваем это, говоря, что dq — *неполный* или *неточный дифференциал* («неполный», потому что для интегрирования мы должны также точно указать путь). Чтобы выразить эту неполноту, иногда dq записывают как $\dot{d}q$. Этот знак выглядит несколько таинственно, поэтому мы не будем его использовать.

Пример. Рассмотрим идеальный газ внутри цилиндра с поршнем. Пусть начальным состоянием системы будет T, V_i , а конечным — T, V_f , так что общее изменение соответствует изотермическому расширению. Изменение состояния можно осуществить многими путями, из которых два наиболее простых описаны ниже.

1) *Путь 1.* Свободное необратимое расширение против нулевого внешнего давления с последующим притоком теплоты в количестве, необходимом для установления постоянной температуры.

2) *Путь 2.* Обратимое изотермическое расширение с последующим соответствующим притоком теплоты.

Найдите w , q и ΔU для каждого пути.

Метод. Можно использовать тот факт (табл. 3.3), что U не изменяется при изотермическом расширении идеального газа: $\Delta U = 0$, так как $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Вследствие этого и поскольку $\Delta U = q + w$, получаем $q = -w$. Работа для пути 1 может быть рассчитана по уравнению (2.2.6), а для пути 2 — по уравнению (2.2.10).

Ответ. Путь 1: $\Delta U = 0$, $w = 0$ (так как $p_{\text{ex}} = 0$), $q = 0$ (так как $q = -w$).

Путь 2: $\Delta U = 0$, $w = -nRT \ln(V_f/V_i)$, $q = nRT \ln(V_f/V_i)$.

Комментарий. Работа и теплота зависят от пути, но их сумма ΔU — нет. Это показывает, что q и w являются функциями перехода.

Бесконечно малое количество работы, произведенное над системой, обозначается как dw . Мы знаем, что работа зависит от выбранного пути; отсюда сразу следует, что dw является неполным дифференциалом.

Теперь мы почти готовы использовать идеи о точном дифференциале для вывода количественных закономерностей, касающихся теплоты, работы и энергии. Чтобы сделать это, рассмотрим функцию состояния U как функцию объема и температуры, что можно записать в виде $U(V, T)$. (U можно рассмотреть как функцию V , T и p , но, поскольку берется уравнение состояния, p можно выразить как функцию V и T ; таким образом, p не является независимой пе-

ременной. В качестве независимых переменных мы могли бы выбрать p , T или p , V , но для наших целей подходят V , T). Теперь пусть V изменяется до $V+dV$. Насколько тогда изменится U ? Если известен наклон U по отношению к V при постоянной T , то это изменение можно найти. Обозначив этот наклон через $(\partial U/\partial V)_T$, получим

$$U(V+dV, T) = U(V, T) + (\partial U/\partial V)_T dV.$$

Коэффициент $(\partial U/\partial V)_T$ — частная производная U по V (рис. 3.3, а).

Если бы T изменялась от T до $T+dT$ при постоянном V , то внутренняя энергия изменилась бы так:

$$U(V, T+dT) = U(V, T) + (\partial U/\partial T)_V dT,$$

и мы имели бы другую частную производную. Это проиллюстрировано на рис. 3.3, б.

Теперь предположим, что и V , и T изменяются на бесконечно малую величину (рис. 3.3, в). Пренебрегая бесконечно малыми величинами второго порядка, получим

$$U(V+dV, T+dT) = U(V, T) + (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT.$$

Внутренняя энергия при $(V+dV, T+dT)$ отличается от внутренней энергии при (V, T) на бесконечно малую величину, которую запишем как dU . Тогда на основании последнего уравнения находим важное выражение

$$dU = (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT. \quad (3.1.3)$$

Интерпретация этого уравнения очень проста: оно показывает, что (в закрытой системе) любое бесконечно малое изменение U пропорционально бесконечно малым изменениям объема и температуры, причем коэффициентами пропорциональности являются частные производные. Нередко эти частные производные имеют легко распознаваемый физический смысл; изучение термодинамики усложняется только тогда, когда это обстоятельство упускают из виду. В данном случае коэффициент $(\partial U/\partial T)_V$ уже был определен на стр. 78; мы видели, что это теплоемкость при постоянном объеме C_V . С другим коэффициентом $(\partial U/\partial V)_T$ мы еще не встречались. Это скорость изменения внутренней энергии по мере изотермического изменения объема системы. Очевидно, этот коэффициент можно определить, если измерить энергию, необходимую для сжатия газа, жидкости или твердого вещества при постоянной температуре. Ниже нам встретятся другие частные производные, и все они могут быть физически интерпретированы.

Пример (вопрос 3). Измерения $(\partial U_m/\partial V)_T$ для аммиака дают величину 840 Дж/(м³·моль) при 300 К (на стр. 191 объясняется, как эту величину можно получить из вандерваальсовых параметров). Величина $(\partial U_m/\partial T)_V$, т. е. $C_{v,m}$.

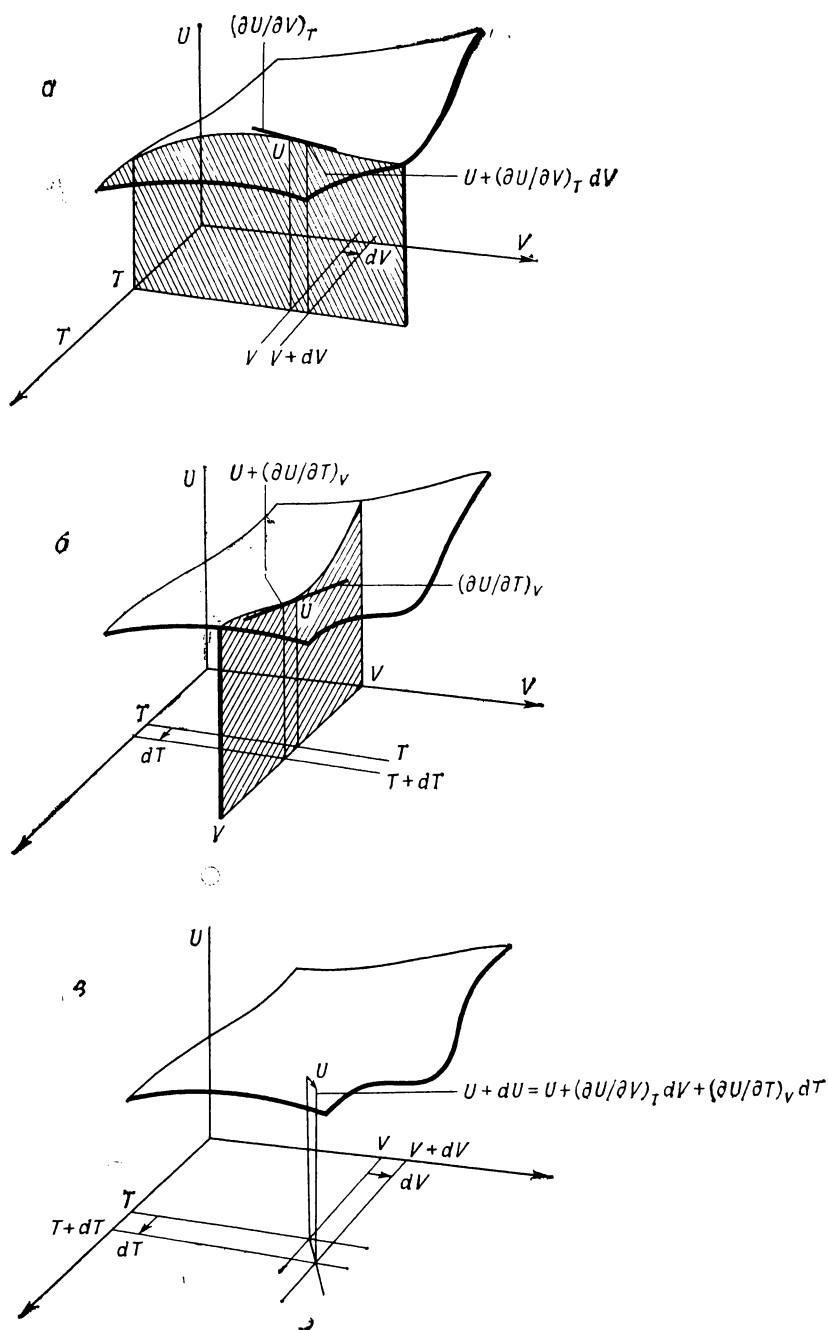


Рис. 3.3. Частные производные U по V (а) и T (б); в — общее изменение (общая производная) U при изменении как V , так и T .

равна 37,3 Дж/(К·моль). Как изменится мольная внутренняя энергия аммиака при нагревании на 2 К и сжатии на 100 см³?

Метод. Бесконечно малое изменение объема и температуры приводит к бесконечно малому изменению U [уравнение (3.1.3)]. Изменения, рассматриваемые в данном примере, малы и в сущности могут рассматриваться как бесконечно-малые. Тогда получаем уравнение

$$\Delta U_m \approx (\partial U_m / \partial V)_T \Delta V + (\partial U_m / \partial T)_V \Delta T.$$

Ответ. $\Delta U_m = [840 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{моль})] \times (10^{-4} \text{ м}^3) + [37,3 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (2 \text{ К}) = 0,084 \text{ Дж}/\text{моль} + 74,6 \text{ Дж}/\text{моль} = 74,7 \text{ Дж}/\text{моль}.$

Комментарий. Отметим, что на изменение внутренней энергии доминирующее влияние оказывает изменение температуры. Если бы аммиак был идеальным газом, то коэффициент $(\partial U / \partial V)_T$ был бы равен нулю и изменение объема не влияло бы на U . При более точном расчете ΔU необходимо было бы интегрировать собственно dU .

Частные производные имеют много полезных свойств, которыми мы часто будем пользоваться при дальнейшем изучении термодинамики. Одно из свойств, которое необходимо знать, состоит в том, что частные производные $(\partial V / \partial T)_p$ и $(\partial T / \partial V)_p$ могут быть связаны простым выражением

$$(\partial V / \partial T)_p = 1 / (\partial T / \partial V)_p. \quad (3.1.4)$$

Имеется ряд подобных соотношений, они собраны в подразд. 3.1.А. Искусное пользование ими может обратить некоторые странные параметры в нечто познаваемое или интерпретируемое. Отметим, что эти соотношения целиком основаны на математических принципах и поэтому не зависят от состава системы.

3.1.А. Соотношения между частными производными. Если f есть функция x и y , то, когда x и y изменяются на dx и dy , сама f изменяется на df :

$$df = (\partial f / \partial x)_y dx + (\partial f / \partial y)_x dy.$$

Частные производные можно взять в любом порядке:

$$\partial^2 f / \partial x \partial y = \partial^2 f / \partial y \partial x.$$

Подробнее это записывается так:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]_x.$$

1. Пусть x и y зависят от переменной z (например, x может быть давлением, y — объемом, тогда z — температура). Как изменяется f при изменении x и постоянном z ?

Соотношение № 1 дает ответ:

ввод: $df = (\partial f / \partial x)_y dx + (\partial f / \partial y)_x dy$, x и y зависят от z ,

вывод: $(\partial f / \partial x)_z = (\partial f / \partial x)_y + (\partial f / \partial y)_x (dy / dx)_z.$

2. Пусть x , y и z связаны между собой (например, как p , V и T связаны уравнением состояния, или когда z можно записать в виде функции x и y). Тогда для обращения частных дифференциалов можно использовать соотношение № 2.

Соотношение № 2, инвертер:

ввод: $(\partial x/\partial y)_z$,

вывод: $(\partial x/\partial y)_z = 1/(\partial y/\partial x)_z$.

3. Пусть x , y и z связаны между собой. Можно ли связать $(\partial x/\partial y)_z$ или с $(\partial x/\partial z)_y$, или с $(\partial z/\partial y)_x$?

Соотношение № 3, пермутер*, дает ответ:

ввод: $(\partial x/\partial y)_z$,

вывод: $(\partial x/\partial y)_z = -(\partial x/\partial z)_y (\partial z/\partial y)_x$.

Связывая соотношения № 2 и 3, получаем *цепное соотношение Эйлера*, которое полезно запомнить, чтобы вывести соотношение № 3:

$$(\partial x/\partial y)_z (\partial y/\partial z)_x (\partial z/\partial x)_y = -1.$$

4. Пусть мы встретились с неким дифференциалом df и желаем знать, является ли он точным дифференциалом. Как это выяснить? Соотношение № 4 дает ответ:

ввод: $df = a(x, y) dx + b(x, y) dy$,

вывод: да, если $(\partial a/\partial y)_x = (\partial b/\partial x)_y$,

нет в других случаях.

Если ответ «да», то мы также знаем, что df можно интегрировать без необходимости точно определить путь.

3.2. Использование разработанных концепций.

Применение первого закона термодинамики

В качестве первого шага для дальнейшего изучения термодинамики соберем вместе некоторую информацию, которую мы получили до сих пор. Все, что мы сделаем, будет основано на первом законе термодинамики, записанном в форме

$$dU = dq + dw. \quad (3.2.1)$$

Первый закон ясно устанавливает, что U есть функция состояния (или, иначе, что dU — точный дифференциал); следовательно, для

* *Permute* (англ.) — переставлять, менять порядок. — *Прим. перев.*

закрытой системы любое изменение U можно выразить в виде изменений V и T согласно уравнению

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV. \quad (3.2.2)$$

Аналогичные выражения с использованием p , T или p , V также могли бы быть приемлемыми, но часто они менее удобны.

Работа, произведенная над системой, записывается так:

$$dw = -p_{\text{ex}} dV + dw_e, \quad (3.2.3)$$

где первое слагаемое — работа, сопровождающая изменение объема, а второе слагаемое — другой вид работы (например, электрическая работа).

Энтальпия H была введена как свойство, которое можно использовать при обсуждении изменений при постоянном давлении:

$$H = U + pV. \quad (3.2.4)$$

U — функция состояния, так же как p и V ; поэтому H — функция состояния и, следовательно, dH — точный дифференциал. Кажется удобным рассматривать H как функцию T и p (вместо T и V , которые мы выбрали для U), и поэтому (для нулевой общей работы)

$$dH = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp. \quad (3.2.5)$$

Теплоемкости при постоянных объеме и давлении были введены на стр. 77 и выражены как

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V, \quad (3.2.6)$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p. \quad (3.2.7)$$

Подстановка их в выражение для dU и dH дает

$$dU = C_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV, \quad (3.2.8)$$

$$dH = C_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp. \quad (3.2.9)$$

Как внутренняя энергия изменяется с температурой. Предположим, что мы хотим определить, как внутренняя энергия зависит от температуры, когда *давление*, а не *объем* системы поддерживается постоянным. Можно ли из уравнения (3.2.8) вывести выражение для $(\partial U / \partial T)_p$, используя соотношения, приведенные в подразд. 3.1.А?

Это можно сделать с помощью соотношения № 1: берется соотношение типа уравнения (3.2.8), делится на dT (в качестве интермедиата слева получается dU/dT) и затем налагается условие постоянства давления [чтобы ограничить изменение dU/dT постоянным давлением и выразить его в виде $(dU/dT)_p$]:

$$(\partial U / \partial T)_p = C_V (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_p.$$

На этом этапе вывода соотношения всегда внимательно смотрят, содержит ли оно какие-либо физически осмысленные величины. Последний дифференциальный коэффициент этого уравнения представляет собой скорость изменения объема с увеличением температуры (при постоянном давлении); *изобарная способность к расширению, или изобарный коэффициент теплового расширения*, определяется как

$$\alpha = (1/V) (\partial V / \partial T)_p \quad (3.2.10)$$

(т. е. скорость изменения объема с температурой на единицу объема).

Отсюда получим

$$(\partial U / \partial T)_p = C_V + \alpha V (\partial U / \partial V)_T. \quad (3.2.11)$$

Пример (вопрос 4). При 300 К изобарный коэффициент теплового расширения неона равен $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а меди — $5,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Какое изменение объема будет наблюдаться, если 50 см³ образцов обоих веществ нагреть на 5 К?

Метод. При изменении температуры объем изменяется по уравнению

$$dV = (\partial V / \partial T)_p dT = \alpha V dT.$$

Если предположить, что температурный интервал бесконечно мал, что в сущности так и есть, то можно написать

$$\Delta V \approx \alpha V \Delta T.$$

Ответ. Для неона $\Delta V \approx (3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \times (50 \text{ см}^3) \times (5 \text{ K}) = 0,83 \text{ см}^3$.

Для меди $\Delta V \approx (5,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}) \times (50 \text{ см}^3) \times (5 \text{ K}) = 12,5 \text{ мм}^3$.

Комментарий. Отметим, что в использованных соотношениях не предполагается идеальность газа или влияние природы вещества.

Уравнение (3.2.11) имеет совершенно общее значение; оно дает возможность определить зависимость внутренней энергии любого вещества от температуры при постоянном давлении. Необходимо знать C_V и α , которые могут быть измерены в двух независимых экспериментах (табл. 3.1), и величину $(\partial U / \partial V)_T$, которую, если бы знали, что это такое, можно было бы, вероятно, измерить в третьем эксперименте.

Что же такое $(\partial U / \partial V)_T$? Здесь мы можем дать не более чем грубую интерпретацию этого коэффициента, однако этого пока достаточно. Когда вещество изотермически сжимается, взаимодействие между молекулами усиливается. Это взаимодействие вносит вклад во внутреннюю энергию системы, и, следовательно, коэффициент $(\partial U / \partial V)_T$ является мерой того, как эти взаимодействия изменяются при изменении объема образца. Можно ожидать, что этот коэффициент меньше для газов, чем для твердых веществ, так как мы знаем, что молекулярные взаимодействия в газах не играют существенной роли. Далее, можно ожидать, что для идеального

Таблица 3.1

Изобарные коэффициенты расширения α и изотермические коэффициенты сжатия κ^a

Вещество	$10^4 \alpha, \text{K}^{-1}$	$10^6 \kappa, \text{атм}^{-1}$	
Жидкости	Вода	2,1	45,6
	CCl_4	12,4	107
	Бензол	12,4	96,3
	Этанол	11,2	112
	Ртуть	1,82	3,4
Твердые вещества	Pb	0,861	2,3
	Cu	0,501	0,7
	C (алмаз)	0,030	—

^a Коэффициенты сжатия часто выражают в килобарах⁻¹; 1 бар = 10^5 Н/м², откуда 1 кбар = 986,9 атм.

газа $(\partial U/\partial V)_T$ равно нулю. Джоуль полагал, что он может измерить $(\partial U/\partial V)_T$, определяя изменение температуры газа при его расширении в вакууме. Он использовал два сосуда, помещенные в водяную баню. Один сосуд был наполнен воздухом при 22 атм, а второй — откачан. Используя тот же самый чувствительный термометр, который он применил в опытах по механическому эквиваленту теплоты, Джоуль пытался измерить изменение температуры воды в бане в том случае, когда кран, соединяющий сосуды, был открыт и воздух расширялся в вакуум. Он не наблюдал изменения.

Термодинамический смысл этого эксперимента состоит в следующем. При расширении в вакуум никакой работы не было произведено; поэтому $w=0$. Система (газ) не приняла и не отдала несколько теплоты, так как температура бани не изменилась при изотермическом расширении; поэтому $q=0$. Следовательно, $\Delta U=0$. Таким образом, при изотермическом расширении газа U не изменяется. Другими словами, при постоянной температуре U не зависит от объема. На языке математики это значит, что $(\partial U/\partial V)_T=0$.

Эксперимент Джоуля был грубым; в частности, теплоемкость водяной бани была настолько большой, что изменение температуры, которое на самом деле вызывает газ, было слишком мало для измерения. Его эксперимент был одного уровня с экспериментом Бойля, который вывел существенные предельные особенности газа (особенности идеального газа), не обнаружив небольших отклонений характеристик реальных газов.

Как энтальпия изменяется с температурой. Мы уже знаем, как найти температурную зависимость U в условиях постоянного давления; теперь посмотрим, как определить зависимость H от температуры при постоянном объеме. В конце этого раздела, в кото-

ром описано практическое использование термодинамических выражений, мы получим выражения для $(\partial U/\partial T)_V$, $(\partial U/\partial T)_P$, $(\partial H/\partial T)_V$ и $(\partial H/\partial T)_P$ и сможем предсказать, как изменяются U и H при нагревании системы.

Как и выше, начнем с применения соотношения № 1 к уравнению (3.2.9). В данном случае накладываем условие постоянства объема (ранее постоянным было давление) и получаем

$$(\partial H/\partial T)_V = C_p + (\partial H/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V.$$

Теперь внимательно посмотрим на это уравнение. Последний дифференциальный коэффициент выглядит как нечто нам уже знакомое, но было бы лучше, если бы его можно было превратить в $(\partial V/\partial T)_P$ — коэффициент теплового расширения, введенный на стр. 96. Такого рода превращение осуществляется с помощью соотношения № 3: оно меняет местами p , V и T в частных дифференциалах; это как раз то, что нам надо. С помощью этого соотношения из $(\partial p/\partial T)_V$ получаем $-1/(\partial T/\partial V)_P (\partial V/\partial p)_T$. К сожалению, вместо $(\partial V/\partial T)_P$ появляется $(\partial T/\partial V)_P$, однако соотношение № 2 инвертирует частные дифференциалы, что приводит к

$$(\partial p/\partial T)_V = -(\partial V/\partial T)_P / (\partial V/\partial p)_T.$$

Лучше ли это выражение? Числитель — это αV , но имеет ли смысл знаменатель? $(\partial V/\partial p)_T$ — это изменение объема под влиянием давления при постоянной температуре. *Изотермический коэффициент сжатия* обозначается символом κ и определяется как

$$\kappa = -(1/V) (\partial V/\partial p)_T. \quad (3.2.12)$$

В выражении содержится отрицательный знак, так что коэффициент κ положителен. [При увеличении давления объем всех веществ уменьшается. Поэтому положительная величина dp соответствует отрицательной величине dV . Следовательно, $(\partial V/\partial p)_T$ всегда отрицательно.]

Пример (вопрос 4). Изотермическая сжимаемость неона при комнатной температуре и давлении 1 атм равна $1,00 \text{ атм}^{-1}$, а меди — $0,77 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Как изменится объем 50 см³ образцов обоих веществ при изменении давления от 1 до 0,5 атм?

Метод. При бесконечно малом изотермическом изменении давления dp объем изменяется на

$$dV = (\partial V/\partial p)_T dp = -\kappa V dp.$$

Если изменение давления достаточно мало, чтобы рассматривать его как бесконечно малое, то это соотношение преобразуется к виду

$$\Delta V \approx -\kappa V \Delta p.$$

Ответ. Для неона $\Delta V \approx -(1,00 \text{ атм}^{-1}) \times (50 \text{ см}^3) \times (-0,5 \text{ атм}) = 25 \text{ см}^3$.

Для меди $\Delta V \approx -(0,77 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}) \times (50 \text{ см}^3) \times (-0,5 \text{ атм}) = 0,02 \text{ мм}^3$.

Комментарий. Предположение, что Δp бесконечно мало, очень неточно для неона вследствие его большой сжимаемости, но вполне справедливо для меди, изменение объема которой едва ли превосходит. Если предположить, что неон ведет себя идеально, то изменение объема составит 50 см^3 . Если одновременно с изменением давления изменяется температура на 5 К (см. предыдущий пример), то общее изменение объема будет суммой $(\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp$. Для меди можно получить

$$\Delta V \approx \alpha V \Delta T - \kappa V \Delta p = 12,5 \text{ мм}^3 + 0,02 \text{ мм}^3 \approx 12,5 \text{ мм}^3.$$

Собрав все фрагменты, получим

$$(\partial H/\partial T)_V = C_p + (\alpha/\kappa) (\partial H/\partial p)_T. \quad (3.2.13)$$

Ясно, что коэффициент, представляющий собой зависимость энтальпии от давления $(\partial H/\partial p)_T$, аналогичен $(\partial U/\partial V)_T$ в уравнении (3.2.11) — V и p играют те же роли в выражениях для U и H соответственно, — и возникает вопрос, можно ли его измерить подобным образом. Этот вопрос рассматривается ниже.

Можно ли видоизменить коэффициент $(\partial H/\partial p)_T$ в нечто опознаваемое? Перемена местами H , p и T приводит к некоему параметру, содержащему $(\partial T/\partial p)$ — изменение температуры при изменении давления; судя по внешнему виду, последний коэффициент как будто можно измерить. С помощью соотношения № 3 делаем преобразование

$$(\partial H/\partial p)_T = -1/(\partial p/\partial T)_H (\partial T/\partial H)_p$$

и после двойного инвертирования имеем

$$(\partial H/\partial p)_T = -(\partial T/\partial p)_H (\partial H/\partial T)_p = -(\partial T/\partial p)_H C_p. \quad (3.2.14)$$

Кажется, мы на правильном пути, так как второй возникший множитель представляет собой просто C_p , и, таким образом, мы не получаем чего-то более сложного, чем то, с чего мы начали.

Все было бы хорошо, если можно было измерить повышение температуры при изменении давления в условиях постоянной энтальпии, но что для этого нужно сделать? Вся хитрость основана на эксперименте *Джоуля — Томсона*, в котором измерялось изменение температуры газа, бьющего струей из вентиля в область пониженного давления; вся система была термически изолирована, т. е. расширение было адиабатическим. Дефектом в эксперименте Джоуля была слишком большая теплоемкость водяной бани. Джоуль и Томсон (позднее Кельвин) пришли к хорошей идее использовать в качестве тепловой бани сам газ. Они расширяли газ от одного постоянного давления через вентиль до другого постоянного давления. Температура измерялась с каждой стороны вентиля. Весь прибор был термически изолирован, так что теплота не поступала в систему и не уходила из нее. При прохождении газа через вентиль наблюдалось падение температуры, и это падение было пропорционально установленной разности давлений: $\Delta T \sim \Delta p$.

Термодинамический смысл этого эксперимента состоит в следующем. Теплота не поступает в систему и не выходит из нее; поэтому $q=0$. Какая работа производится над газом при его прохождении через вентиль? Рассмотрим прохождение определенного количества газа через вентиль. Слева данное количество газа имеет давление p_i , температуру T_i и занимает объем V_i . Справа то же количество газа будет иметь давление p_f , температуру T_f и занимать объем V_f . Если слева будет поршень, то газ слева будет изотермически сжиматься. Давление на поршень постоянно и равно p_i , так как газ вытекает через вентиль, поэтому работа, сделанная над газом, равна $-p_i(0-V_i)=p_iV_i$. Газ изотермически расширяется против постоянного давления p_f справа от вентиля. Общее количество работы на этой стадии будет $-p_f(V_f-0)$, или $-p_fV_f$. Таким образом, вся работа, сделанная над газом, является суммой этих двух работ, или $p_iV_i-p_fV_f$. Отсюда следует, что изменение внутренней энергии при прохождении газа через вентиль $U_f-U_i=\omega=p_iV_i-p_fV_f$. Преобразуя это выражение, получаем $U_f+p_fV_f=U_i+p_iV_i$, или $H_f=H_i$. Поэтому при данном изменении энтальпии не меняется (оно *изознтальпийно*). Наблюдаемая величина есть падение температуры на единичное падение давления, т. е. $\Delta T/\Delta p$. Добавляя ограничения, состоящие в постоянстве энтальпии и в малой величине Δp , получаем термодинамический параметр $(\partial T/\partial p)_H$; он называется *коэффициентом Джоуля—Томсона*:

$$\mu_{dT} = (\partial T/\partial p)_H. \quad (3.2.15)$$

Для реальных газов коэффициент не равен нулю. Это следует из повседневного опыта: газ, выходящий из небольшого отверстия (например, из велосипедного насоса или цилиндра со сжатым воздухом), заметно холоднее окружающего воздуха.

Пример (вопрос 5). Двоукись углерода расширяется адиабатически через дроссель от 50 атм в пространство, давление в котором поддерживается около 1 атм с помощью эффективного насоса. Температура газа падает от 25 до -39°C . Каково значение μ_{dT} ?

Метод. Определение μ_{dT} дается уравнением (3.2.15). Если считать, что этот коэффициент постоянен во всем интервале температуры и давления, использованном в эксперименте, то можно отождествить отношение $\Delta T/\Delta p$ с градиентом dT/dp . Расширение адиабатическое, и поэтому dT/dp — градиент при постоянной энтальпии. Отсюда $\mu_{dT} \approx \Delta T/\Delta p$.

Ответ. Так как $\Delta T = -64\text{ K}$ и $\Delta p = -49\text{ атм}$, то

$$\mu_{dT} \approx (-64\text{ K})/(-49\text{ атм}) = 1,3\text{ K/атм}.$$

Комментарий. Коэффициент Джоуля—Томсона зависит от давления и температуры, и поэтому, чтобы получить точное значение для данных условий, необходимо определить предельное значение $\Delta T/\Delta p$ при приближении Δp и, следовательно, ΔT к бесконечно малой величине.

Знак коэффициента может быть или положительным, или отрицательным. Положительный знак означает, что dT отрицательна

Таблица 3.2

Температуры Бойля^а, инверсии, замерзания и кипения для некоторых газов

	T_B , К	T_I , К	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	$\mu_{дт}$, К/атм
He	22,64	—	—	4,6	
Ne	122,11	231,42	24,5	27,3	
Ar	411,52	779,91			
Kr	575,00	1089,72			
H ₂	110,04	—	14,1	20,7	
N ₂	327,22	620,63	63,3	77,2	0,25
O ₂	405,88	764,43	54,8	90,2	0,31
CO ₂	714,81			194,7	1,30
CH ₄	509,66	967,81	90,7	109,2	
Воздух	346,81				

^а T_B определена на стр. 59.

при отрицательном dp ; в этом случае при расширении газ охлаждается. Отрицательный знак означает, что dT положительна при отрицательном dp , т. е. при расширении газ нагревается. Знак и величина $\mu_{дт}$ зависят от природы газа и условий температуры, давления. Газы, нагревающиеся при расширении ($\mu_{дт} < 0$), будут охлаждаться ($\mu_{дт} > 0$), когда их температура ниже температуры инверсии. Температуры инверсии и коэффициенты Джоуля—Томсона приведены в табл. 3.2.

Важность эксперимента Джоуля—Томсона для технологии состоит в том, что он лежит в основе процессов охлаждения и сжижения газов. *Рефрижератор Линде* работает на том принципе, что ниже температуры инверсии газ при расширении охлаждается. При достаточно большом давлении охлаждение может понизить температуру ниже точки кипения газа, и будет образовываться жидкость. Принцип проиллюстрирован на рис. 3.4. Отметим, что нужно работать ниже температуры инверсии и, следовательно, перед пропуском газа через рефрижератор его надо охладить: если использовать гелий при комнатной температуре, рефрижератор превратится в дорогостоящую печь.

Для идеального газа коэффициент Джоуля—Томсона равен нулю, т. е. в опыте Джоуля—Томсона его температура не изменяется. Это определенно указывает на роль межмолекулярных сил в определении величины эффекта. Позднее мы рассмотрим этот вопрос более детально.

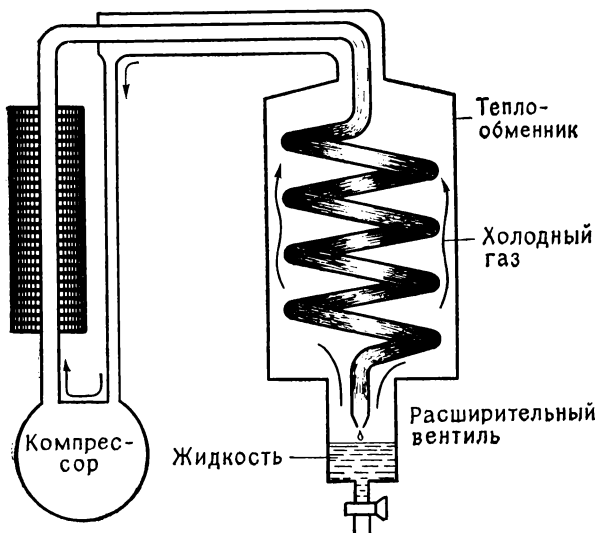


Рис. 3.4. Принцип действия рефрижератора Линде для сжижения газов.

Возвращаясь к преобразованию уравнений (3.2.14) и (3.2.13), можно написать

$$(\partial H / \partial p)_T = -\mu_{dT} C_p, \quad (3.2.16)$$

$$(\partial H / \partial T)_V = (1 - \alpha \mu_{dT} / \kappa) C_p. \quad (3.2.17)$$

Последнее уравнение является конечным выражением для $(\partial H / \partial T)_V$. Все входящие в него параметры можно измерить, проведя соответствующие эксперименты; следовательно, можно вычислить, как H изменяется с T . Напомним, что это выражение применимо к любому веществу, а не только к газу.

Возьмите на заметку форму выражения (3.2.16). В нем свойство при постоянной температуре выражено через свойства, связанные с изменением температуры. Это иллюстрирует как силу, так и слабость термодинамики. Сила состоит в том, что мы можем связать одну величину, которую иногда трудно непосредственно измерить, с другой, легко измеряемой. Слабость состоит в том, что получаемые результаты математически просто тождественны; они основаны на математических выкладках, которые не зависят от физики и дают мало информации о природе материи.

Соотношение между C_V и C_p . Рассмотренный до сих пор материал показывает, что свойства, определенные и измеренные в одних условиях, можно связать со свойствами, определенными в других условиях. Примером являются теплоемкости при постоянных

объеме и давлении, и теперь наша задача состоит в том, чтобы найти связывающее их соотношение. Примененный подход иллюстрирует путь решения подобных задач в термодинамике.

C_p отличается от C_v на величину работы, необходимой для изменения размеров системы, когда давление, а не объем, поддерживается постоянным. Эта работа возникает двумя путями. Во-первых, это работа, затраченная на «отодвигание» атмосферы. Во-вторых, это работа, необходимая для растягивания связей в веществе. При расчете $C_p - C_v$ для идеального газа второй эффект отсутствует. В данном случае мы выведем совершенно общее выражение и покажем, что для идеальных газов оно упрощается из-за отсутствия межмолекулярных сил.

При поиске пути решения задачи в термодинамике очень полезно пользоваться правилом *возвращаться к первому принципу*. В нашей задаче это необходимо сделать дважды, вначале при выражении C_v и C_p согласно их определению

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v$$

и затем при подстановке соотношения $H = U + pV$

$$C_p - C_v = (\partial U / \partial T)_p + (\partial pV / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v.$$

Разность между первым и третьим членами уже была вычислена по уравнению (3.2.11):

$$(\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v = \alpha V (\partial U / \partial V)_T,$$

где α — изменение объема при повышении температуры, а $(\partial U / \partial V)_T$ переводит изменение объема в изменение внутренней энергии.

Второй член можно упростить, если учесть, что p — константа:

$$(\partial pV / \partial T)_p = p (\partial V / \partial T)_p = \alpha pV.$$

В этом выражении средний член соответствует вкладу работы по «отодвиганию» атмосферы: $(\partial V / \partial T)_p$ — это изменение объема, вызываемое повышением температуры, а умножение на p переводит его в работу.

Учитывая оба вклада, получим

$$C_p - C_v = \alpha \{ p + (\partial U / \partial V)_T \} V. \quad (3.2.18)$$

Это совершенно общее выражение, применимое ко всем веществам. Оно содержит параметр $(\partial U / \partial V)_T$ с невыясненным смыслом. Здесь мы можем предвосхитить результат, который будет доказан в гл. 6 (стр. 174). Будет установлено, что

$$(\partial U / \partial V)_T = T (\partial p / \partial T)_v - p.$$

Подстановка этого выражения в уравнение (3.2.18) дает очень лаконичное выражение

$$C_p - C_v = \alpha TV (\partial p / \partial T)_v.$$

Его можно еще улучшить. В предыдущем разделе мы также встречались с коэффициентом $(\partial p/\partial T)_V$; используя соотношения № 3 и 2, можно получить

$$(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\kappa$$

[см. уравнение (3.2.12)]. Отсюда

$$C_p - C_V = (\alpha^2/\kappa)TV. \quad (3.2.19)$$

Это термодинамическое выражение, которое означает, что оно всегда справедливо.

О чем оно свидетельствует? Поскольку тепловое расширение жидкостей и твердых веществ невелико, можно предположить, что для них C_p и C_V по существу равны. Однако эта точка зрения может быть ошибочной, так как не нужно забывать, что сжимаемость κ может быть также небольшой, и поэтому α^2/κ будет заметной величиной. Другими словами, в уравнении (3.2.18) нельзя учитывать лишь коэффициент α , который может быть мал, и не учитывать коэффициент $(\partial U/\partial V)_T$, который из-за тесного расположения атомов в жидкости или твердом веществе может быть большим. На практике в ряде случаев C_p и C_V отличаются примерно на 30%.

Пример (вопрос 6). Молярная теплоемкость воды при постоянном объеме равна 75,2 Дж/(К·моль) при 25°C. Какова теплоемкость при постоянном давлении? *Метод.* Точное термодинамическое соотношение между двумя теплоемкостями дается уравнением (3.2.19); для молярного количества оно имеет вид

$$C_{p,m} = C_{V,m} + (\alpha^2/\kappa)TV_m.$$

Чтобы его использовать, нужно знать изобарный коэффициент расширения α (из табл. 3.1 $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), изотермический коэффициент сжатия κ (из табл. 3.1 $\kappa = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$) и молярный объем (18 см³/моль). Чтобы получить связанную систему единиц, κ нужно выражать в (Н/м²)⁻¹.

Ответ. $\kappa = (4,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}) / (1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{атм}) = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ Н}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Отсюда

$$C_{p,m} = 75,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + \left\{ \frac{(2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2 \times (298 \text{ K}) \times (1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}^3)}{(4,6 \cdot 10^{-10} \text{ Н}^{-1} \cdot \text{м}^2)} \right\} =$$

$$= 75,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 0,5 \text{ Н} \cdot \text{м/(К} \cdot \text{моль)} = 75,7 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Комментарий. Напомним, что 1 Н·м = 1 Дж. Этот пример показывает, что имеется значительное различие (в данном случае 1%) между теплоемкостями воды при постоянном объеме и постоянном давлении.

При нагревании газы сильно расширяются, и следует ожидать, что α будет большим. Когда сжимаемость κ не слишком велика, можно ожидать, что $C_p - C_V$ будет большой; в гл. 2 [уравнение (2.3.10)] мы уже установили, что для случая идеальных газов $C_p - C_V = nR$. Тот же результат можно вывести из уравнения (3.2.19), если воспользоваться выражениями для α и κ .

В выражения для α и κ очень просто ввести $pV=nRT$, в результате чего получаем

$$\alpha = (1/V) (\partial V / \partial T)_p = 1/T, \quad (3.2.20)^\circ$$

$$\kappa = -(1/V) (\partial V / \partial p)_T = 1/p. \quad (3.2.21)^\circ$$

Отсюда сразу следует, что

$$C_p - C_v = (1/T^2) pVT = nR, \quad (3.2.22)^\circ$$

как мы вывели ранее. Конечно, если α и κ можно вычислить из других уравнений состояния, то можно получить $C_p - C_v$ для реальных газов; примеры будут даны в задачах к этой главе.

Работа адиабатического расширения. В гл. 2 было показано, что работа, произведенная над системой при ее обратимом расширении, равна

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$$

[см. уравнение (2.2.8)]. Мы рассматривали это выражение для случая изотермического расширения идеального газа; здесь мы могли связать p с V через выражение $p=nRT/V$, а T была постоянной. В случае адиабатического изменения можно осуществить такую же подстановку, однако теперь T не постоянна, так как она зависит от V . Как в этом случае вычислить w ?

Мы используем другое полезное правило термодинамики: *вместо расчета параметра, который вам задано вычислить, приравняйте его к функции состояния и вычислите ее наиболее удобным путем.*

Поскольку изменение адиабатическое в данной задаче, тепловой поток к системе равен нулю на каждой стадии расширения: $dq=0$. Следовательно,

$$dU = d\omega.$$

Таким образом, вместо того чтобы вычислить работу, совершенную во время расширения, почему бы не рассчитать изменение внутренней энергии? Последнее уравнение означает, что

$$w = \int_{\text{нач. сост.}}^{\text{конеч. сост.}} dU.$$

Мы уже имеем несколько выражений для dU , которые можно было бы использовать. Попытаемся применить основное выражение [уравнение (3.2.8)].

Прежде всего в качестве рабочего вещества рассмотрим идеальный газ. Тогда $(\partial U/\partial V)_T$ равно нулю, и работа просто равна

$$w = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

Для многих газов C_V не зависит от температуры. (Пока просто примем это — более детальное обсуждение будет дано в части 2.) Это означает, что интегрирование можно провести тривиально:

$$w = C_V \int_{T_i}^{T_f} dT = C_V (T_f - T_i) = C_V \Delta T. \quad (3.2.23)^\circ$$

Получаем очень простой результат; он показывает, что работа, произведенная над системой при ее адиабатическом расширении, пропорциональна разности температур.

Но что такое разность температур? Это один из моментов, упущенных нами из виду; мы также упустили несколько других моментов. Во-первых, мы не определили точно, расширяется или сжимается система: мы вычислили изменение внутренней энергии и тем самым — проделанную работу при переходе от некоторого начального состояния в точно не определенное конечное состояние. Во-вторых, и это важнее, мы даже не определили, производится ли работа в условиях обратимости. И тем не менее уравнение (3.2.23) справедливо для всех видов адиабатического расширения или сжатия идеального газа, обратимого или необратимого!

Прежде чем рассматривать уравнение (3.2.23), можно вывести общее заключение. Если w имеет отрицательный знак (это означает, что система производит работу), то уравнение показывает, что T_f меньше T_i независимо от способа, каким производится работа (обратимого или необратимого). Такое заключение не очень удивляет: в адиабатическом процессе теплота не передается системе, и, если совершается работа, температура должна падать по мере того, как внутренняя энергия выделяется в виде работы.

Уравнение (3.2.23) применимо как к обратимому, так и к необратимому процессам; любое различие в количестве работы в этих двух условиях должно возникать из-за различия в величинах T_f и T_i . Следовательно, необходимо учитывать различие в величинах ΔT , когда расширение проводится необратимо и обратимо в термически изолированной системе.

Если расширение происходит против нулевого внешнего давления, оно не производит работы. (Этот вывод был сделан на стр. 70 перед установлением различия между адиабатическим и изотермическим процессами; противодействующее давление равно нулю для обоих процессов.) Таким образом, $w=0$, и, следовательно,

уравнение (3.2.23) будет выполняться при $\Delta T=0$. Это соответствует особому случаю, когда расширение и изотермическое, и адиабатическое.

Если расширение происходит против фиксированного внешнего давления, оно производит работу $p_{\text{ex}}\Delta V$. Работа, произведенная над системой, в этом случае равна $w=-p_{\text{ex}}\Delta V$. Это также общее заключение, сделанное нами при первоначальном обсуждении работы; оно не зависит от того, адиабатически или изотермически происходит расширение.

Этот результат можно использовать для расчета падения температуры при адиабатическом расширении. Приравняв $-p_{\text{ex}}\Delta V$ и $C_V\Delta T$ (последняя величина является также выражением для работы), можно найти ΔT для необратимого расширения:

$$\Delta T = -p_{\text{ex}}\Delta V/C_V. \quad (3.2.24)^\circ$$

Отметим, что, если ΔV положительно (расширение), температура системы падает; это регулируется знаками, язык которых нужно научиться понимать. Отметим также, что, если внешнее давление равно нулю, падение температуры также равно нулю в соответствии со сказанным выше. (Всегда полезно проверить уравнение, рассмотрев, можно ли его свести к более простому известному выражению.)

Пример (вопрос 7). 2 моля аргона в цилиндре сечением 5 см^2 при давлении 5 атм расширяются адиабатически против внешнего давления 1 атм. Во время расширения аргон отодвигает поршень на: а) 10 см и б) 10 м. Если начальная температура 300 К, то какова конечная температура газа в каждом случае? *Метод.* Расширение адиабатическое и необратимое против постоянного внешнего давления, поэтому применяем уравнение (3.2.24). Нужно знать C_V для аргона; из табл. 2.2 находим, что $C_{V,m}=12,5 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$. Чтобы перевести эту величину в C_V , необходимо знать количество газа в системе (2 моля). Поскольку изменение температуры пропорционально изменению объема, ответ на вопрос (б) можно получить из (а) простым умножением на 100.

$$\begin{aligned} \text{Ответ. а) } \Delta T &= \frac{-(1 \text{ атм}) \times (5 \text{ см}^2 \cdot 10 \text{ см})}{(2 \text{ моль}) \times [12,5 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})]} = \\ &= \frac{-(1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2) \times (5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3)}{(25,0 \text{ Дж/К})} = \\ &= -0,203 \text{ К, следовательно, } T_f = 299,8 \text{ К.} \end{aligned}$$

$$\text{б) } \Delta T = -20,3 \text{ К, поэтому } T_f = 279,7 \text{ К.}$$

Комментарий. При вычислении предполагалось идеальное поведение. В каждом случае при расширении температура падала, так как тепловая энергия выделялась в виде работы. Изменение внутренней энергии газа равно количеству проделанной работы ($\Delta U=w$, поскольку $q=0$). В (а) $\Delta U=-5,1 \text{ Дж}$, в (б) $\Delta U=-510 \text{ Дж}$.

Теперь рассмотрим обратимое расширение. В этом случае внешнее давление на каждой стадии расширения выравнивается

с внутренним, причем единственное отличие от изотермического обратимого расширения состоит в том, что газ не может принимать теплоту от окружения. Мы знаем, что произведенная работа равна $C_V \Delta T$, и поэтому наша задача найти ΔT . Поступим, как в предыдущем параграфе, и вычислим ΔT , приравняв работу, определенную из выражения $C_V dT$, к работе, определенной из выражения $-p_{\text{ex}} dV$. В этом случае p_{ex} выравняется с давлением заключенного в объем газа и зависит как от объема, так и от температуры на каждой стадии расширения.

Вследствие того что $dq=0$, можно написать

$$dU = dW = -pdV. \quad (3.2.25)_r$$

Далее, можно повторить, что для идеального газа

$$dU = C_V dT. \quad (3.2.26)^\circ$$

Комбинируя два последних выражения, получаем

$$C_V dT = -pdV. \quad (3.2.27)_r$$

Давление рабочего газа зависит от его объема и температуры в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

Подстановка $pV = nRT$ в последнее уравнение дает

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}.$$

Поскольку C_V идеального газа не зависит от температуры, обе части уравнения можно легко проинтегрировать между конечным и начальными значениями:

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

или

$$C_V \ln(T_f/T_i) = -nR \ln(V_f/V_i).$$

Если мы введем величину $c = C_V/nR = C_{V,m}/R$ и сделаем небольшую перестановку, то получим

$$\ln(T_f/T_i)^c = \ln(V_i/V_f),$$

т. е.

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c. \quad (3.2.28)_r$$

В этом наша цель. Последнее уравнение означает, что мы можем предсказать температуру газа, расширяющегося адиабатически и обратимо от объема V_i и температуры T_i до объема V_f :

$$T_f = (V_i/V_f)^{1/c} T_i. \quad (3.2.29)_r$$

На этом вывод заканчивается, потому что работа, произведенная над идеальным газом при его адиабатическом и обратимом расширении от V_i до V_f , получается путем подстановки последнего выражения в $\omega = C_V \Delta T$:

$$\omega = C_V (T_f - T_i) = C_V T_i \left\{ (V_i/V_f)^{1/c} - 1 \right\}. \quad (3.2.30)^*$$

Пример (вопрос 8). Образец аргона [$C_{V,m} = 12,5$ Дж/(К·моль)] при давлении 1 атм расширяется обратимо и адиабатически от 0,5 до 1,0 дм³. Начальная температура равна 25 °С. Какова конечная температура, сколько работы проделано при расширении и каково изменение внутренней энергии?

Метод. Конечная температура может быть вычислена по уравнению (3.2.29), а работа — по уравнению (3.2.30). Чтобы применить эти уравнения, нужно знать $c = C_{V,m}/R$ и количество газа (из $n = pV/RT$, используя начальные величины p , V и T). Изменение адиабатическое, поэтому $q = 0$; следовательно, $\Delta U = \omega$.

Ответ. $c = [12,5 \text{ Дж/(К·моль)}] / [8,31 \text{ Дж/(К·моль)}] = 1,50$.

$$1/c = 0,662.$$

$$n = (1 \text{ атм}) \times (0,5 \text{ дм}^3) / [0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ К}) = 0,02 \text{ моль}.$$

Из уравнения (3.2.29):

$$T_f = (0,5 \text{ дм}^3 / 1,0 \text{ дм}^3)^{0,667} \times (298 \text{ К}) = 188 \text{ К}.$$

Из уравнения (3.2.30):

$$\omega = (0,02 \text{ моль}) \times [12,5 \text{ Дж/(К·моль)}] \times (188 \text{ К} - 298 \text{ К}) = -27,7 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U = 27,7 \text{ Дж}.$$

Комментарий. Если бы работа была произведена обратимо, но изотермически, то она имела бы величину $-nRT \ln 2$, или $-34,3$ Дж; это значение больше полученного в задаче, поскольку приток теплоты способствует повышению давления внутри системы. В этом случае $\Delta U = 0$ в противоположность уменьшению внутренней энергии в нашем примере.

Теперь можно сделать два небольших, но полезных вывода. Простой подстановкой уравнения газового закона $V_i/V_f = (p_f/p_i)(T_i/T_f)$ в уравнение (3.2.30) можно ввести давления p_f и p_i .

Можно также установить связь между p и V для адиабатического обратимого изменения. Приравняем два выражения для ω , включающие p и V , а затем исключим T_f/T_i , пользуясь законом идеального газа. После некоторых преобразований получим

$$p_f = (V_i/V_f)^\gamma p_i, \quad (3.2.31)^*$$

где

$$\gamma = C_p/C_V. \quad (3.2.32)$$

Это уравнение часто выражают в форме

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (3.2.33)^*$$

Для всех газов γ превышает единицу (для идеального одноатомного газа $\gamma = \frac{5}{3}$; эта величина будет получена в части 2). Это зна-

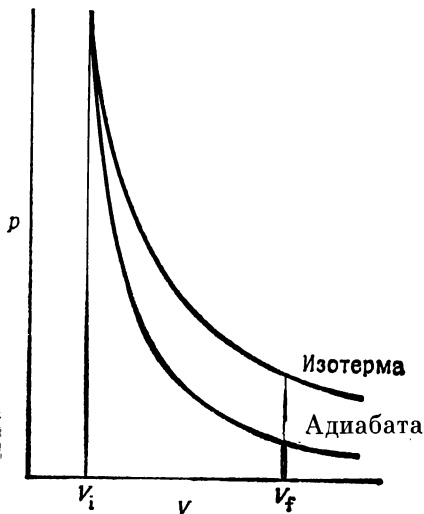


Рис. 3.5. Индикаторная диаграмма для изотермического и адиабатического обратимого расширения идеального газа.

чит, что с увеличением объема p уменьшается быстрее ($p \sim 1/V^\gamma$; такая кривая называется *адиабатой*), чем в случае изотермического расширения ($p \sim 1/V$; рис. 3.5). Легко найти физическую причину такого различия. При изотермическом расширении теплота постоянно притекает в систему, и поэтому давление падает не так сильно, как при термически изолированном адиабатическом расширении.

Пример (вопрос 8). Используя условия предыдущего примера, найдите конечное давление газа и изменение энтальпии в процессе расширения.

Метод. Конечное давление дается уравнением (3.2.31). Чтобы использовать его, необходимо знать $\gamma = C_p/C_V$; C_p можно получить из $C_p - C_V = nR$, если предположить идеальное поведение. Получить ΔH можно двумя путями. Во-первых, поскольку $H = U + pV$ и $pV = nRT$, изменение H связано с изменением U соотношением

$$\Delta H = U_f - U_i + nRT_f - nRT_i = \Delta U + nR(T_f - T_i),$$

причем ΔU было вычислено в предыдущем примере. Во-вторых, при адиабатическом изменении $dq=0$, и поэтому из уравнения (2.3.6) $dH = Vdp$. Из уравнения (3.2.33) мы знаем, как V зависит от давления, и поэтому мы можем проинтегрировать Vdp от p_i до p_f .

Ответ. $\gamma = C_p/C_V = C_{p,m}/C_{V,m} = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} =$
 $= [12,6 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}) + 8,3 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})]/[12,6 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})] = 1,66.$

Из уравнения (3.2.31):

$$p_f = (0,5 \text{ дм}^3/1,0 \text{ дм}^3)^{1,66} \times (1 \text{ атм}) = 0,32 \text{ атм.}$$

Изменение энтальпии определяется соотношением

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = nC_{V,m}\Delta T + nR\Delta T = nC_{p,m}\Delta T.$$

Так как

$$\Delta T = -110 \text{ К (из предыдущего примера),}$$

то

$$\Delta H = (0,02 \text{ моль}) \times [20,9 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})] \times (-110 \text{ К}) = -46,0 \text{ Дж.}$$

Комментарий. Если бы расширение было изотермическим, то конечное давление было бы 0,5 атм и изменение энтальпии было бы равно нулю. В качестве упражнения рассчитайте ΔH путем интегрирования Vdp .

3.3. Комментарии по поводу изотермического и адиабатического, обратимого и необратимого процессов

Алгебраические результаты для различных типов изменений приведены в табл. 3.3. Будет полезным напомнить следующие моменты:

1. *Работа, производимая над системой*, всегда дается выражением $-p_{\text{ex}}dV$, где p_{ex} — давление, действующее на систему.

2. При *обратимом изменении* внешнее давление всегда выравнивается с внутренним, и поэтому $p_{\text{ex}}=p$, а p зависит от объема и температуры газа в системе.

3. При *необратимом расширении* внешнее давление меньше, чем внутреннее (и расширение происходит с некоторой заметной скоростью). Работа расширения меньше, чем в обратимом случае.

4. При *изотермическом расширении* температура рабочего газа устанавливается благодаря притоку теплоты в систему из термостата, представляющего собой внешний мир. Для *идеального газа* внутренняя энергия не зависит от объема [при постоянной температуре; мы уже видели, что $(\partial U/\partial V)_T=0$]; это значит, что сколько теплоты просачивается в систему, столько производится работы: $dq=-dw$.

5. При *адиабатическом расширении* теплота не переходит в систему, но работа производится. Поэтому $dq=0$, и изменение внутренней энергии равно проделанной работе: $dU=dw$.

6. Какой вид расширения дает наибольшую работу? Такая работа получается, когда противодействующая сила наибольшая: эта ситуация реализуется, если внешнее давление лишь на бесконечно малую величину меньше внутреннего. Таким образом, *обратимый процесс дает максимальную работу*. Но должно ли расширение быть адиабатическим или обратимым изотермическим? Два фактора указывают на то, что изотермический процесс производит больше работы. Во-первых, в изотермическом процессе теплота постоянно притекает в систему при ее расширении, и поэтому внутреннее давление не так сильно падает, как в адиабатическом процессе: машина частично, но постоянно управляется горючим. Во-вторых, имеется специальная иллюстрация этого различия в случае идеального газа: при изотермическом расширении p падает медленнее, чем при адиабатическом. Это показано на рис. 3.5 для расширения одного и того же количества газа от V_1 до V_2 , начиная с одинаковой температуры T_1 . Если сравнить площади под изотермой и адиабатой, то можно отчетливо видеть, что в изотермическом случае производится больше работы.

Таблица 3.3

Работа, производимая над идеальным газом

Для любого вида расширения любого вещества работа, проделанная над системой от V_1 до V_2 , дается выражением

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV,$$

где p_{ex} — внешнее давление — зависит от того, как осуществляется изменение. Параметры, отмеченные знаком «°», относятся только к идеальному газу, остальные применимы ко всем газам.

Вид работы	w	q	ΔU	ΔT
Расширение против вакуума				
1) изотермическое	0	0°	0°	0
2) адиабатическое	0	0	0	0°
Расширение против постоянного давления p_{ex}				
1) изотермическое	$- p_{\text{ex}} \Delta V$	$+ p_{\text{ex}} \Delta V$ °	0°	0
2) адиабатическое	$- p_{\text{ex}} \Delta V$	0	$- p_{\text{ex}} \Delta V$	$- p_{\text{ex}} \Delta V / C_V$ °
Обратимое расширение или сжатие				
1) изотермическое	$- nRT \ln (V_2/V_1)$ °	$+ nRT \ln (V_2/V_1)$ °	0°	0
2) адиабатическое	$C_V \Delta T$ °	0	$C_V \Delta T$ °	$T_2 \{ (V_2/V_1)^{1/c} - 1 \}$ ° $c = C_V, \text{ м/Р}$

$\ln x$ — натуральный логарифм x ; чтобы выразить его в виде логарифма по основанию 10, применяют уравнение $\ln x = 2,303 \lg x$. Отметим, что мы используем обозначение $\ln x$ для $\log_e x$ и $\lg x$ для $\log_{10} x$.

Литература

- Caldin E. F., An introduction to chemical thermodynamics, Clarendon Press, Oxford, 1961.
 Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, revised by Pitzer K. S. and Brewer L., McGraw-Hill, New York, 1961.
 Zemansky M. W., Heat and thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1957.
 Kirkwood J. G., Oppenheim I., Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1961.
 Guggenheim E. A., Thermodynamics, North-Holland, Amsterdam, 1967.

Задачи

3.1. Какие из следующих свойств являются *экстенсивными*: плотность, давление, масса, температура, энтальпия, показатель преломления, магнитная восприимчивость, теплоемкость?

3.2. Для внутренней энергии идеального одноатомного газа принцип равного распределения (стр. 24) дает значение $(3/2)nRT$. Каковы значения $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial H/\partial V)_T$ для идеального газа? Эти два параметра часто встречаются в термодинамике, а предлагаемая задача дает один из нескольких путей получения этих величин для идеального газа.

3.3. Изотермический коэффициент сжатия свинца равен $2,3 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-1}$. Выразите его в Н $^{-1} \cdot \text{м}^2$. Кубик свинца с ребром 10 см необходимо было вставить в киль телевизионной камеры для подводных исследований, и проектировщикам нужно было знать механические напряжения, возникающие в установке. Как изменится объем такого кубика на дне моря на глубинах: а) 100 футов и б) 5000 морских саженей*? Среднюю плотность воды примите равной $\rho \approx 1,03$ г/см 3 .

3.4. Изобарный коэффициент расширения свинца равен $8,6 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$. Температура воды, где будет работать камера, составляет -5°C . Как скажется такое уменьшение температуры на объеме бруска свинца? Каков эффект совместного действия давления и температуры?

3.5. В этой главе мы рассмотрели различные свойства частного и полного дифференциалов. В следующих нескольких задачах будут даны некоторые примеры их практического использования. Вначале рассмотрим случай, когда объем и температура идеального газа зависят от *времени* t . Покажите, что скорость изменения давления можно связать со скоростью изменения объема и температуры соотношением

$$d \ln p/dt = d \ln T/dt - d \ln V/dt.$$

Сделайте это путем вывода выражения для dp , выразив p как функцию V и T .

3.6. В качестве иллюстрации вывода, сделанного в предыдущей задаче, рассмотрим систему, в которой температура экспоненциально понижается в направлении абсолютного нуля с временной постоянной τ_T : какая кривая охлаждения называется *ньютонианским охлаждением*. В то же время в сосуде, содержащем газ, движется поршень, и эксцентрик, контролирующий движение, сконструирован на основе логарифмической спирали, так что объем уменьшается по направлению к нулю также по экспоненте с временной постоянной τ_V . С какой быстрой изменяется давление? Как давление зависит от времени при $\tau_T = \tau_V$?

3.7. Давление вандерваальсова газа может быть также выражено как функция V и T , но эта зависимость более сложная. Найдите выражение для dp при бесконечно малых изменениях V и T . Если мы хотим провести вычисления за-

* Морская сажень равна 6 футам, или ≈ 182 см. — Прим. перев.

висимости от времени, как в предыдущей задаче, то какую приемлемую модификацию временной зависимости V можно было бы сделать?

3.8. Некоторые из общих соотношений между частными производными могут быть отчетливо проиллюстрированы, если взять уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. В качестве первого шага выразите T как функцию p и V . В дальнейшем это позволит вычислить $(\partial T/\partial p)_v$; подтвердите соотношение $(\partial y/\partial x)_z = 1/(\partial x/\partial y)_z$ и затем цепное соотношение Эйлера (см. подразд. 3.1.A).

3.9. Найдите выражение для изотермического коэффициента сжатия κ (стр. 98) и изобарного коэффициента расширения α (стр. 96) вандерваальсова газа. Покажите с помощью цепного соотношения Эйлера, что κ и α должны быть связаны соотношением $R\kappa = \alpha(V_m - b)$, и точно докажите, что это так. В гл. 1 мы видели, что введение приведенных переменных (стр. 52) дает возможность вывести соотношения, которые не зависят от природы газа. Покажите, что приведенные коэффициенты сжатия и расширения вандерваальсова газа связаны соотношением $8\kappa_r = \alpha_r(3V_r - 1)$.

3.10. Позднее (стр. 191) мы увидим, что коэффициент Джоуля—Томсона μ_{JT} может быть определен из выражения $\mu_{JT} C_p = T(\partial V/\partial T)_p - V$. Напишите выражение для μ_{JT} через параметры вандерваальсова газа и оцените величину μ_{JT} для ксенона при комнатной температуре и атмосферном давлении.

3.11. Коэффициент Джоуля—Томсона меняет знак при температуре инверсии T_i . Это важный параметр, так как он указывает условия, при которых реальный газ при адиабатическом расширении меняет свое поведение и вместо того, чтобы нагреваться, начинает охлаждаться. Используя данные предыдущей задачи, выведите выражение для T_i вандерваальсова газа и выразите ваш ответ через обычные и приведенные переменные. Оцените температуру, при которой происходит переход от нагревания к охлаждению для а) водорода и б) двуокси углерода при давлении 50 атм.

3.12. При проектировании рефрижератора необходимо знать, насколько падает температура при адиабатическом расширении холодильной жидкости. Для фреона эта величина составляет 1,2 К/атм. Какое падение давления необходимо обеспечить, чтобы вызвать падение температуры циркулирующей жидкости на 5 К?

3.13. Для выяснения возможности использования в коммерческой рефрижераторной системе был исследован другой фторуглерод. Измерение падения температуры при расширении от начальных давлений p_i в среду с давлением 1 атм при 0°C привело к следующим результатам:

p_i , атм	32	24	18	11	8	5
$-\Delta T$, К	22	18	15	10	7,4	4,6

Каково значение μ_{JT} для газа при этой температуре? Является ли испытуемое вещество более подходящим для работы, чем фреон? Какие другие факторы необходимо принять во внимание?

3.14. На стр. 104 приведено одно из термодинамических уравнений состояния. Найдите ему парное выражение для $(\partial H/\partial p)_T$, основываясь на общих соотношениях между частными производными.

3.15. Покажите, что величина μ_{JT} для газа, описываемого вириальным уравнением состояния $pV_m/RT = 1 + B/V_m$, связана с B уравнением

$$\mu_{JT} = (T^2/C_{p,m}) \left\{ \frac{d}{dT} \left(\frac{B}{T} \right) \right\}.$$

Оцените величину μ_{JT} для аргона при комнатной температуре, используя данные табл. 1.3.

3.16. Мы уже видели, что $(\partial U/\partial V)_T$ не входит в уравнение идеального газа, но какова эта величина в случае простого твердого вещества? Мы обязательно найдем термодинамическую меру этой величины (задача (3.20), а пока можно в какой-то мере выяснить ее физический смысл, рассматривая следующую мо-

дель. Представим себе кубик твердого вещества с ребром S , состоящий из nL атомов, удерживаемых вместе пружинками с силовыми постоянными k_F . Тогда сжатие вещества соответствует сжатию пружин, а увеличение их потенциальной энергии — повышению внутренней энергии этого вещества. Выведите выражение для $(\partial U/\partial V)_T$, используя k_F и S . Оцените значение этого параметра для куска меди в 1 моль, приняв $k_F \approx 100$ Н/м. Скомбинируйте выведенное выражение с экспериментальными значениями $C_{V,m}$ и α и получите численное выражение для $(\partial U/\partial T)_p$.

3.17. Оцените изменение объема, происходящее при нагревании на 5 К при комнатной температуре 1 см³: а) ртути и б) алмаза. Используйте данные табл. 3.1.

3.18. Уравнение (3.2.19) представляет собой совершенно общее выражение для разности теплоемкостей $C_p - C_v$ любого вещества. Каково значение $C_{p,m} - C_{v,m}$ для вандерваальсова газа? Покажите, используя результаты задачи 3.9, что для такого газа $C_{p,m} - C_{v,m} = R/\lambda$, где $\lambda = 1 - (3V_r^2 - 1)^2/4V_r^3 T_r$, и оцените величину этой разности для ксенона при комнатной температуре и давлении 10 атм.

3.19. Теплоемкости а) меди и б) бензола при постоянных давлении и объеме связаны соотношением (3.2.19). Рассчитайте эту разность при комнатной температуре и атмосферном давлении, используя данные табл. 3.1, и оцените разность теплот, необходимых для повышения температуры 500-граммовых образцов каждого вещества на 50 К при постоянных давлении и объеме.

3.20. Из результатов предыдущей задачи и уравнения (3.2.18) найдите величину $(\partial U/\partial V)_T$ для меди и бензола. (Напомним, что этот коэффициент был получен в задаче 3.16.)

3.21. Насколько изменяется а) внутренняя энергия и б) энтальпия воды при нагревании 1 моля ее на 10 К при комнатной температуре и атмосферном давлении? Данные для этой задачи см. в примере на стр. 104. Рассмотрите различия между этими двумя величинами.

3.22. В то время как в гл. 2 рассматривались изотермические изменения, в данной главе было показано, как нужно обращаться с другим важным видом изменений — адиабатическим. В нескольких следующих задачах даются примеры таких процессов. Мы будем ориентироваться на простое применение методов, описанных в тексте. Рассмотрим систему, содержащую 2 моля двуокиси углерода, заключенной в цилиндр сечением 10 см² при комнатной температуре и давлении 10 атм. Система расширяется адиабатически против давления 1 атм. При расширении поршень выталкивается на 20 см. Найдите значения ω , q , ΔH , ΔU и ΔT для такого расширения.

3.23. В контейнере содержится 65 г ксенона при 2 атм и комнатной температуре. Система расширяется адиабатически: а) обратимо до 1 атм и б) против давления 1 атм. Если начальная температура равна 298 К, то какой будет конечная температура в каждом случае?

3.24. 1 моль фтороуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему. При расширении температура упала от 298,15 до 248,44 К. Каково значение $C_{v,m}$?

3.25. Только что мы видели, что теплоемкость газа C_v можно измерить по падению температуры при адиабатическом расширении. Если контролировать также падение давления, то можно в этом же опыте найти γ и отсюда C_p газа. В только что описанном эксперименте начальное давление было 1522,2 мм рт. ст., а после расширения оно стало 613,85 мм рт. ст. Каковы значения γ и $C_{p,m}$ для данного фтороуглерода?

3.26. Найдите изменение внутренней энергии и энтальпии фтороуглерода при расширении, описанном в задаче 3.24.

3.27. В примере на стр. 110 величина ΔH для адиабатического изменения была найдена приравнением pV к nRT , но было указано, что выражение $dH = Vdp$ можно непосредственно интегрировать только в том случае, когда известно выражение для V как функция p . Используйте этот метод, чтобы найти ΔH для обратимого адиабатического расширения идеального газа.

- 3.28. Мы уже видели (задача 2.20), что теорема равного распределения позволяет записать величину $C_{v,m}$ для идеального одноатомного газа как $(3/2)R$. Предскажите значение γ такого газа. Каково значение γ для находящейся в поступательном движении вращающейся нелинейной многоатомной молекулы?
- 3.29. В задаче 3.18 мы нашли выражение, связывающее C_p и C_v вандерваальсова газа. Найдите выражение для γ неидеального одноатомного газа и для γ неидеального многоатомного газа. В обоих случаях газы считайте вандерваальсовыми.
- 3.30. Оцените γ для а) ксенона и б) водяных паров, в обоих случаях при 100°C и давлении 1 атм.
- 3.31. Скорость звука в газе связана с отношением теплоемкостей γ уравнением $c_s = \sqrt{\gamma(RT/M)}$, где M — молярная молекулярная масса. Покажите, что это уравнение можно записать в виде $c_s = \sqrt{\gamma p/\rho}$, где p — давление и ρ — плотность. Вычислите скорость звука в а) гелии и б) воздухе, в обоих случаях при комнатной температуре.
- 3.32. Измерение скорости звука в газе — это один из методов определения теплоемкости. Согласно измерениям, скорость звука в этилене при 0°C равна 317 м/с. Найдите величину γ и, предположив идеальное поведение, величину $C_{v,m}$ при данной температуре.
- 3.33. Один старик начал дуть в окарину* и получил ноту ля (440 Гц). Он продолжал дуть, и по мере дутья воздух, который он выдыхал, все более и более превращался в чистую двуокись углерода. Какова частота звука в момент, когда он заглох? Необходимо знать, что частота дается формулой Kc_s , где K зависит от размеров окарины, а c_s — скорость звука.

* Небольшой глиняный музыкальный инструмент (Италия), по звуку напоминающий флейту. — Прим. перев.

4 Первый закон термодинамики в действии.

Термохимия

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Определить термины *эндотермическая* и *экзотермическая* реакции, а также *энтальпия реакции* (стр. 118).
2. Определить *стандартное состояние вещества* (стр. 119).
3. Сформулировать и использовать *закон Гесса* (закон постоянства суммарной теплоты) (стр. 120).
4. Вывести и использовать *закон Кирхгоффа* для зависимости энтальпии реакции от температуры [уравнение (4.1.2)].
5. Связать энтальпию реакции с изменением внутренней энергии (стр. 124).
6. Обрисовать в общих чертах измерение ΔU и ΔH с помощью *калориметрии* (стр. 125).
7. Определить и использовать *энтальпию сгорания* (стр. 126), *энтальпию разрыва связи* (стр. 127) и *энтальпию атомизации* (стр. 128).
8. Определить и использовать *энтальпию сублимации* (стр. 128), *энтальпию фазового перехода* (стр. 128) и *энтальпию гидрирования* (стр. 130).
9. Определить и использовать, а также вывести выражения для *энтальпии растворения* (стр. 130) и *энтальпии сольватации* (стр. 131) ионов.
10. Построить *циклы Борна—Хабера* для определения энтальпий из других данных.

Введение

Термохимия изучает изменение теплоты в ходе химической реакции. Проектировщик нового химического процесса должен знать, сколько теплоты выделяется или поглощается в каждой химической реакции, чтобы быть уверенным, что его установка пригодна для проведения этих реакций. Для того чтобы установка работала с максимальной экономией, нужно знать, сколько теплоты необходимо подвести к одному участку и сколько отвести от другого. В других случаях возникают вопросы, связанные с реакциями в биологических системах. Может ли некоторая последовательность реакций выделить энергию, достаточную для протекания опреде-

ленного биологического процесса? Может ли предполагаемая схема реакций дать достаточное количество энергии для поддержания жизни клетки? Для ответа на такие вопросы необходимо, как мы увидим позднее, учитывать не только теплоту данной реакции; однако термохимия дает первые указания об энергетических ресурсах, содержащихся в данном источнике.

4.1. Теплота химических реакций

Реакционный сосуд может быть рассмотрен как термодинамическая система в том смысле, какой был использован в гл. 2. Количество теплоты, притекающее в сосуд во время реакции, можно обозначить через q . Если q положительно, то теплота перешла в систему из окружающей среды и реакция *эндотермична*. Если q отрицательно, то система потеряла теплоту, перешедшую в окружающую среду, и реакция *экзотермична*:

$q > 0$: эндотермическая реакция $q < 0$: экзотермическая реакция
(теплота поглощается) (теплота выделяется)

В гл. 3 мы видели, что q является функцией перехода. Однако гораздо удобнее обсудить энергию химических реакций с помощью функций состояний, поскольку они не зависят от пути реакции. Этому посвящены следующие разделы.

Энтальпия реакции. Если переход теплоты происходит при постоянном объеме и если нет никаких других форм работы, то $(dq)_V$ можно отождествить с изменением внутренней энергии (стр. 78). Это выражается формулой

$$(\Delta U)_V = q_V.$$

Для данного изменения состояния ΔU не зависит от того, как происходит изменение; следовательно, у U можно опустить индекс V :

$$\Delta U = q_V.$$

Смысл этого уравнения состоит в том, что теплоту, поглощенную при постоянном объеме, можно отождествить с изменением термодинамической функции состояния.

Другой важный результат, полученный в гл. 2, касается аналогичных изменений при постоянном давлении. Теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, может быть отождествлена с изменением энтальпии H . Энтальпия является функцией состояния, и поэтому, учитывая приведенные выше аргументы,

$$\Delta H = q_p.$$

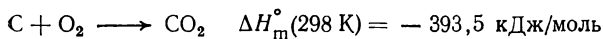
Следовательно, если реакция происходит при постоянном давлении, то наблюдаемое изменение теплоты можно отождествить с изменением энтальпии.

Итак, мы установили идентичность *термохимически наблюдаемых величин* (q_v или q_p) с изменением *термодинамической функции состояния* (ΔU или ΔH). В этом состоит основная связь между термохимией и термодинамикой.

Необходимо подчеркнуть один аспект такого подхода. Можно получить величину ΔH для данной реакции, однако нельзя быть уверенным, что эта величина целиком может быть представлена как *работа*. В определенных условиях (постоянное давление, отсутствие другой работы, кроме pV) ΔH целиком представляет собой *теплоту* ($\Delta H = q_p$), но не нужно думать, что при изменении аппаратуры можно получить некоторую работу, которая не превышает ΔH . Во многих случаях оказывается, что можно получить количество работы, *превышающее ΔH* ! К этим важным замечаниям мы вернемся, когда будем изучать второй закон термодинамики в гл. 5 и 6.

Изменение стандартной энтальпии. При составлении таблиц изменения энтальпии в химических реакциях его относят к реагентам и продуктам в определенных точно указанных состояниях. *Изменение стандартной энтальпии* при температуре T обозначается как $\Delta H^\circ(T)$ и представляет собой $H(\text{продукты}) - H(\text{реагенты})$ при этой температуре, когда все участники реакции находятся в их стандартных состояниях. *Стандартное состояние* некоторого вещества — это его наиболее стабильная форма при давлении 1 атм и точно указанной температуре. Для практического применения в таблицах обычно берут значение температуры 25°C, т. е. 298,15 К.

Например, в реакции



стандартным состоянием углерода является графит (наиболее стабильная форма при 298 К), а кислород и двуокись углерода находятся при давлении 1 атм.

Физический смысл имеют только изменения энтальпии, и для удобства можно принять, что *энтальпия любого элемента в его стандартном состоянии равна нулю*. Поэтому, учитывая данные только что приведенного примера, можно сказать, что стандартная мольная энтальпия CO_2 равна $\Delta H_m^\circ(298 \text{ K}) = -393,5 \text{ кДж/моль}$. Список стандартных мольных энтальпий некоторых соединений приведен в табл. 4.1.

Закон Гесса и энтальпия реакции. Изменение стандартной энтальпии для любой реакции можно рассчитать, если известны стандартные мольные энтальпии всех участников реакции. Например, в реакции

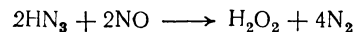


Таблица 4.1

Стандартные мольные энтальпии образования при 25 °С

	M_r	ΔH_f° , кДж/моль		M_r	ΔH_f° , кДж/моль
H ₂ O (газ)	18,02	-241,82	NO (газ)	30,006	+90,25
H ₂ O (ж.)	18,02	-285,83	NO ₂ (газ)	46,006	+33,2
H ₂ O ₂ (ж.)	34,015	-187,8	N ₂ O ₄ (газ)	92,012	+9,16
NH ₃ (газ)	17,031	-46,11	SO ₂ (газ)	64,063	-296,8
N ₂ H ₄ (ж.)	32,045	+50,63	H ₂ S (газ)	34,080	-20,6
N ₃ H (ж.)	43,028	+264,0	H ₂ S (водн.)	34,080	-39,3
N ₃ H (газ)	43,028	+294,1	SF ₆ (газ)	146,054	-1209
HNO ₃ (ж.)	63,013	-174,1	HCl (газ)	36,461	-92,31
NH ₂ OH (тв.)	33,030	-114,2	HBr (газ)	80,917	-36,4
NH ₄ Cl (тв.)	53,492	-314,4	HI (газ)	127,912	+26,5
HgCl ₂ (тв.)	271,50	-230,1	CO ₂ (газ)	44,010	-393,51
H ₂ SO ₄ (ж.)	98,078	-811,3	Al ₂ O ₃ (тв.)	101,96	-1669,8
H ₂ SO ₄ (водн.)	98,078	-907,5	SiO ₂ (тв.)	60,085	-859,4
NaCl (тв.)	58,443	-412,1	FeS (тв.)	87,91	-95,1
NaOH (тв.)	39,997	-425,6	FeS ₂ (тв.)	119,98	-117,9
KCl (тв.)	74,555	-435,6			

мольные энтальпии участников реакции при 25 °С равны

$$\text{HN}_3: H_m^\circ = +264,0 \text{ кДж/моль}, \quad \text{N}_2: H_m^\circ = 0,$$

$$\text{NO}: H_m^\circ = +90,25 \text{ кДж/моль}, \quad \text{H}_2\text{O}_2: H_m^\circ = -187,8 \text{ кДж/моль}.$$

Соответствующая разность между стандартными энтальпиями реагентов и продуктов представляет собой изменение стандартной энтальпии реакции:

$$\Delta H^\circ = [(-187,8 \text{ кДж}) + 4(0)] - [2(264,0 \text{ кДж}) + 2(90,25 \text{ кДж})] = -896,3 \text{ кДж}.$$

Таким образом, реакция азидов водорода с окисью азота — сильно экзотермический процесс, который считается потенциально важным как ракетное топливо.

Закон постоянства суммарной теплоты Гесса является обобщением только что сделанных вычислений. Он устанавливает, что изменение энтальпии любой реакции можно выразить в виде суммы изменений энтальпии в серии реакций, на которые можно формально подразделить общую реакцию. Термодинамическое обосно-

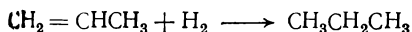
Таблица 4.2

Стандартные мольные энтальпии образования и сгорания при 25 °С

	M_r	ΔH_f° , кДж/моль	$-\Delta H_c^\circ$, кДж/моль
CH ₄ (газ)	16,043	-74,81	890,4
C ₂ H ₂ (газ)	26,038	+226,8	1300
C ₂ H ₄ (газ)	28,054	+52,30	1411
C ₂ H ₆ (газ)	30,070	-84,64	1560
Циклопропан (газ)	42,081	53,4	2091
Пропен (газ)	42,08	20,5	2058
C ₄ H ₁₀ (газ)	58,124	-126,11	2877
C ₅ H ₁₂ (газ)	72,151	-146,4	3536
C ₆ H ₁₂ (ж.)	84,163	-156,2	3920
C ₆ H ₁₄ (ж.)	86,178	-198,7	4163
C ₆ H ₆ (ж.)	78,115	+48,99	3268
C ₈ H ₁₂ (ж.)	114,23	-208,3	5512
C ₁₀ H ₈ (тв.)	128,175	+78,53	5157
CH ₃ OH (ж.)	32,042	-239,0	726,1
CH ₃ CHO (газ)	44,054	-166,4	1193
CH ₃ CH ₂ OH (ж.)	46,070	-277,0	1368
CH ₃ COOH (ж.)	60,053	-484,2	874
CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж.)	88,107	-486,6	2231
C ₆ H ₅ OH (тв.)	94,114	-165,0	3054
C ₆ H ₅ NH ₂ (ж.)	93,129	-31,1	3393
Мочевина (тв.)	60,056	-333,0	632
Глицин (тв.)	75,068	-537	964
α -D-глюкоза (тв.)	180,159	-1274	2802
β -D-глюкоза (тв.)	180,159	-1268	2808
Сахароза (тв.)	342,303	-2222	5645

вание закона состоит в том, что энтальпия — это функция состояния, и поэтому она зависит от конечного и начального состояний, но не зависит от пути, связывающего их. Таким образом, данные табл. 4.1 и 4.2 дают возможность получить термохимическую информацию о широком круге реакций.

Пример (вопрос 3). Стандартная энтальпия гидрирования пропена по реакции

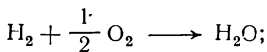


равна -124 кДж/моль. Стандартная энтальпия окисления пропана по реакции

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$

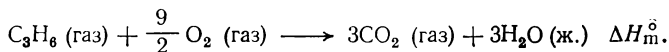
равна -2222 кДж/моль. Найдите стандартную энтальпию реакции сгорания пропана.

Метод. Энтальпию реакции можно найти складыванием и вычитанием уравнений соответствующих реакций и применением закона Гесса. Вы обнаружите, что для решения вам еще необходимо знать стандартную энтальпию реакции

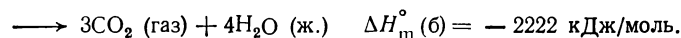
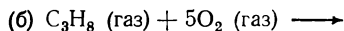
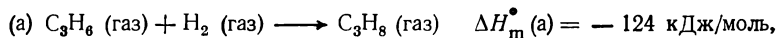


она равна -286 кДж/моль.

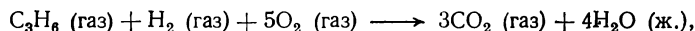
Ответ. Требуется определить энтальпию реакции



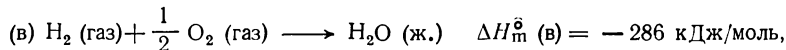
Данная реакция раскладывается на две стадии:



Отметим, что (а) + (б) — это реакция



и поэтому, если также включить реакцию



можно получить, что наша реакция представляет собой (а) + (б) — (в). Отсюда следует, что

$$\Delta H_m^\circ = \Delta H_m^\circ(a) + \Delta H_m^\circ(б) - \Delta H_m^\circ(в) =$$

$$= (-124 - 2222 + 286) \text{ кДж/моль} = -2068 \text{ кДж/моль.}$$

Комментарий. При таких расчетах необходимо лишь правильно представить воображаемые стадии реакции; далее нужно правильно выдерживать знаки.

Температурная зависимость энтальпии реакций. Для многих важных реакций известны таблицы изменений стандартной энтальпии в некотором интервале температур. При отсутствии такой информации изменение энтальпии при некоторых других температурах можно предсказать следующим путем.

Теплоемкость при постоянном давлении C_p представляет собой градиент энтальпии по отношению к температуре. Следовательно, когда температура изменяется от T_i до T_f , энтальпия вещества изменяется от $H(T_i)$ до

$$H(T_f) \approx H(T_i) + (T_f - T_i) (\partial H / \partial T)_p = H(T_i) + (T_f - T_i) C_p.$$

(Предполагается, что C_p не зависит от температуры в интервале от T_i до T_f ; ниже мы проведем более точные расчеты.) Это уравнение применимо для энтальпии любого вещества, участвующего в реакции, и поэтому для разности $\Delta H = H$ (продукты) — H (реагенты) находим

$$\Delta H(T_f) \approx \Delta H(T_i) + (T_f - T_i) [C_p(\text{продукты}) - C_p(\text{реагенты})].$$

Если разность между теплоемкостью продуктов и реагентов записать в виде ΔC_p , то при $\delta T = T_f - T_i$ получим

$$\Delta H(T_f) = \Delta H(T_i) + \delta T \Delta C_p. \quad (4.1.1)$$

Таким образом, чтобы вычислить температурную зависимость энтальпии реакции, необходимо знать лишь мольные теплоемкости веществ, участвующих в этой реакции.

Пример (вопрос 4). Теплоемкости при постоянном давлении газообразных водорода, кислорода и воды равны 28,8, 29,3 и 33,6 Дж/(К·моль). Энтальпия образования газообразной воды при 25 °С равна —241,82 кДж/моль. Какой она будет при 100 °С?

Метод. При отсутствии другой информации примем, что теплоемкости не зависят от температуры, и применим уравнение (4.1.1).

Ответ. $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, газ}) - C_{p,m} \times$

$$\times (\text{H}_2, \text{газ}) - \frac{1}{2} C_{p,m}(\text{O}_2, \text{газ}) = (33,6 - 28,8 - 14,6) \text{ Дж/(К·моль)} = -9,8 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

$$\delta T C_{p,m} = (75,0 \text{ К}) \times [-9,8 \text{ Дж/(К·моль)}] = -0,74 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда из уравнения (4.1.1) имеем

$$\Delta H_m^\circ(373 \text{ К}) = -241,82 \text{ кДж/моль} - 0,74 \text{ кДж/моль} = -242,56 \text{ кДж/моль}.$$

Комментарий. Способ учета температурной зависимости теплоемкости описывается ниже.

Предположение о независимости всех величин C_p от температуры может быть неприемлемым, когда δT велико. В общем случае мы пользуемся следующим методом. При изменении температуры на dT энтальпия изменяется на dH , а при постоянном давлении $dH = C_p(T) dT$. Интегрирование этого выражения между T_i и T_f дает

$$H(T_f) - H(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT.$$

Это выражение применимо к каждому веществу, участвующему в реакции, и поэтому энтальпии реакции при T_f и T_i связаны соотношением

$$\text{закон Кирхгоффа: } \Delta H(T_f) = \Delta H(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta C_p(T) dT, \quad (4.1.2)$$

Таблица 4.3

Температурная зависимость теплоемкости $C_{p,m} = a + bT + cT^{-2}$

	a , Дж/(К·моль)	b , 10^{-3} Дж/(К ² ·моль)	c , 10^5 Дж·К/моль
<i>Газы (298—2000 К)</i>			
He, Ne, Ar, Kr, Xe	20,78	0	0
H ₂	27,28	3,26	0,50
O ₂	29,96	4,18	-1,67
N ₂	28,58	3,77	-0,50
Cl ₂	37,03	0,67	-2,85
CO ₂	44,23	8,79	-8,62
H ₂ O	30,54	10,29	0
NH ₃	29,75	25,10	-1,55
CH ₄	23,64	47,86	-1,92
<i>Жидкости (T_{пл} → T_{кип})</i>			
H ₂ O	75,48	0	0
<i>Твердые вещества</i>			
C (графит)	16,86	4,77	-8,54
Cu	22,64	6,28	0
Al	20,67	12,38	0
Pb	22,13	11,72	0,96

где $\Delta C_p(T)$ — разность теплоемкостей смесей продуктов и реагентов при температуре T .

Закон Кирхгоффа можно применять, когда известна температурная зависимость всех теплоемкостей в интересующем нас интервале температур. Иногда доступны числовые таблицы или теоретические выражения, и можно провести интегрирование. Часто мольная теплоемкость некоторого вещества j выражается в форме

$$C_{p,m}^j(T) = a_j + b_j T + c_j T^{-2}, \quad (4.1.3)$$

и приводится список не зависящих от температуры коэффициентов a_j , b_j и c_j ; некоторые из них даны в табл. 4.3. Это выражение можно ввести под интеграл в уравнение (4.1.2) в подходящем мольном отношении и выполнить интегрирование (см. задачу 4.18).

Соотношение между ΔH и ΔU . Энтальпия отличается от внутренней энергии на величину pV . Следовательно,

$$\Delta H = \Delta U + [pV] (\text{продукты}) - [pV] (\text{реагенты}).$$

В реакциях с участием только твердых или жидких веществ объемы продуктов и реагентов приблизительно одинаковы, поэтому

при исключении некоторых геофизических условий, где давления очень велики, для *твердых* и *жидких веществ* получим

$$\Delta H \approx \Delta U.$$

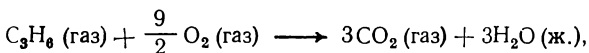
В реакциях с участием газов ситуация может быть совершенно иной, так как объем может заметно изменяться, и тогда ΔU и ΔH будут отличаться на количество работы, которое проделывает расширяющаяся или сжимающаяся система над внешним миром. Обычно можно предположить идеальное поведение газов, участвующих в реакции, и тогда произведение pV можно заменить на nRT для каждого газа. Если записать $\Delta n_{\text{газ}} = n_{\text{газ}}$ (продукты) — $n_{\text{газ}}$ (реагенты), где $n_{\text{газ}}$ — общее число молей газа в виде продуктов или реагентов, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{газ}} RT. \quad (4.1.4)^\circ$$

Это выражение представляет собой простой путь для перехода от энтальпии реакции к внутренней энергии реакции и обратно.

Пример (вопрос 5). Стандартная энтальпия сгорания пропена была вычислена в примере, приведенном на стр. 121. Какова величина ΔU_m° (298 K)?

Метод. Реакция идет по уравнению



поэтому $\Delta n_{\text{газ}} = 3 - 1 - \frac{9}{2} = -\frac{5}{2}$. Используем уравнение (4.1.4).

Ответ. Из уравнения (4.1.4) имеем

$$\Delta U_m^\circ \text{ (298 K)} = -2068 \text{ кДж/моль} - \left(-\frac{5}{2} \right) \times (2,5 \text{ кДж/моль}) = -2061 \text{ кДж/моль}.$$

Комментарий. Отметим, что при очень точных измерениях ΔH_m° в уравнении (4.1.4) в действительности представляет собой величину для реакции при постоянном объеме, поэтому необходимо ввести дополнительную небольшую поправку (которая равна нулю для идеальных газов).

Калориметрические измерения ΔH и ΔU . Измерение ΔH и ΔU для реакций основано на соотношениях $\Delta H = q_p$ и $\Delta U = q_v$. Измерение теплоты реакций при постоянном давлении или объеме равнозначно определению этих термодинамических функций. Наиболее важным прибором для измерения q_v является *адиабатический бомбовый калориметр* (рис. 4.1). Внутри контейнера, имеющего постоянный объем, инициируют реакцию (например, с помощью искры), а наблюдаемое изменение температуры можно перевести в q_v , если знать общую теплоемкость калориметра. Существенно, чтобы вся теплота реакции затрачивалась на повышение температуры калориметра, а не просто выделялась в окружающую среду. Чтобы гарантировать, что никакое количество теплоты не выходит из системы (т. е. калориметр *адиабатический*), температура внешней водяной бани в ходе всей реакции подгоняется к температуре бомбы;

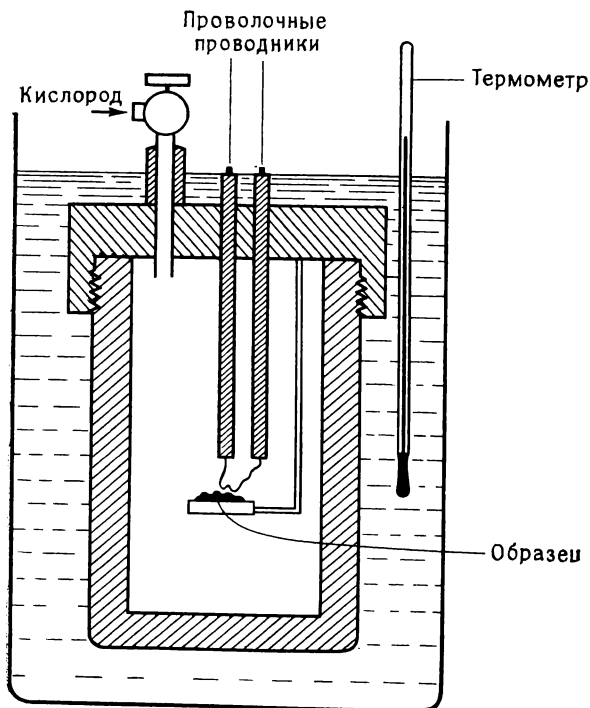


Рис. 4.1. Адиабатический бомбовый калориметр.

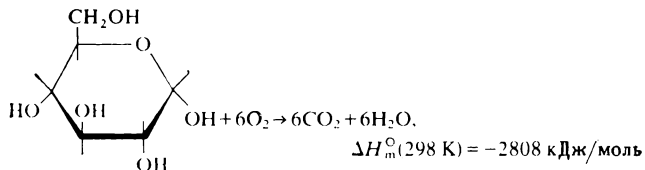
это исключает температурный градиент и предотвращает переход теплоты. По схожему принципу работает *адиабатический пламенный калориметр*, но, так как сгорание происходит при постоянном давлении, измерение количества теплоты дает величину ΔH реакции.

Энтальпия реакции может быть также определена некалориметрическими методами; они описаны в гл. 9 и 12.

4.2. Разновидности теплоты

В химии нас часто интересует изменение энтальпии в множестве разнообразных по типу реакций. Тогда ΔH° имеет специальные наименования, некоторые из них описаны в данном разделе.

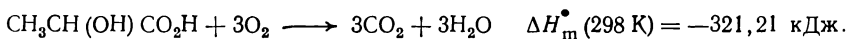
Энтальпии химического и физического изменений. *Энтальпия сгорания* — это изменение энтальпии при полном окислении вещества (табл. 4.2). Практически важным примером является энтальпия сгорания глюкозы:



Такое большое количество энергии объясняет высокую клеточную активность. Одно из применений теплот сгорания для объяснения биологических процессов состоит в сравнении эффективности потребления глюкозы в клетках. При *аэробном дыхании* глюкоза потребляется в соответствии с последним уравнением. При *анаэробной ферментации* (метод получения энергии, используемый некоторыми микроорганизмами) основной реакцией является гликолиз, при котором глюкоза разрушается до молочной кислоты:

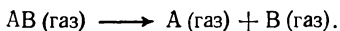


Теплота сгорания молочной кислоты — это изменение энтальпии в реакции



Таким образом, при анаэробном потреблении глюкозы из топлива, способного дать 2808 кДж/моль энергии, выделяется только 2166 кДж/моль. Позднее мы увидим, что энтальпия реакции не является единственным критерием, который необходимо рассматривать при оценке эффективности использования ресурсов в процессе дыхания. Однако приведенный пример ясно показывает, что аэробное дыхание — гораздо более сложный процесс, чем более примитивная анаэробная ферментация.

Энтальпия образования связана с силой связей, удерживающих атомы друг около друга. Тем не менее, поскольку мы приняли соглашение, что для элементов $H^\circ \equiv 0$, величины энтальпии образования непосредственно не отражают силу связей в соединении. Определение силы связей основано на измерении энтальпии реакции



Изменение энтальпии этого процесса называется *энтальпией разрыва связи* или *энтальпией связи*. А и В могут быть *группами* атомов. Очень часто мольную энтальпию связи обозначают DH_m (А—В), где D означает, что разговор идет о диссоциации молекулы.

Таблица 4.4

Энтальпия связей, $DH^\circ (A - B)$ (в кДж/моль)

H—H	436						
C—H	413	C—C	348	C=C	682	C≡C	962
N—H	391	N—N	161	N=N	418	N≡N	941
O—H	463	O—O	139	O=O	498	C=O	732
F—H	563	F—F	159				
Cl—H	432	Cl—Cl	243				
Br—H	366	Br—Br	193				
I—H	299	I—I	151				

Например, энтальпия связи молекулярного азота $DH_m(N \equiv N) = 941$ кДж/моль, а энтальпия связи HO—H в воде $DH_m(HO—H) = 498$ кДж/моль. Удаление второго атома водорода из молекулы воды требует много количества энергии, поскольку $DH_m(O—H) = 429$ кДж/моль. Некоторые экспериментальные величины приведены в табл. 4.4.

Изменение энтальпии при полном разрушении молекулы до составляющих ее атомов называется *энтальпией атомизации*. Из последнего примера следует, что энтальпия атомизации воды равна $(498 \text{ кДж/моль}) + (429 \text{ кДж/моль}) = 927$ кДж/моль. Отметим, что эта величина положительна, так как, если вода атомизируется, затрачивается энергия. Особым случаем энтальпии атомизации является реакция

металл (кристалл) \longrightarrow металл (одноатомный газ),

в которой изменение энтальпии можно определить как *энтальпию сублимации*. Энтальпию сублимации углерода (т. е. энтальпию атомизации графита) заведомо трудно получить, однако она настолько важна для обсуждения энергетики органических молекул, что было сделано немало попыток ее определения. Вероятно, приемлемым значением является 716,68 кДж/моль.

Энтальпия сублимации представляет собой также особый случай *энтальпии фазового перехода*. Фазовые переходы включают испарение ($\Delta H_{\text{исп}}$, энтальпия парообразования, называемая также скрытой теплотой парообразования), плавление (или таяние, $\Delta H_{\text{пл}}$) и изменение кристаллической формы. Например, испарение воды соответствует процессу

$H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow H_2O(\text{газ}) \quad \Delta H_m(298 \text{ K}) = 44,01 \text{ кДж/моль}$

(при 100 °C изменение энтальпии $\Delta H_m(373 \text{ K}) = 40,67$ кДж/моль). Это показывает, что испарение — эндотермический процесс, что об-

Таблица 4.5

Энтальпия фазовых переходов,
 ΔH_m (в кДж/моль)

	Плавление	Испарение
He	0,021	0,084
Ar	1,188	6,28
H ₂	0,117	0,904
N ₂	0,719	5,66
O ₂	0,444	6,82
Cl ₂	6,406	20,36
Br ₂	10,573	30,46
I ₂	62,47 ^a	42,34
CH ₄	0,941	8,18
C ₂ H ₆	2,86	14,7
C ₆ H ₆	10,59	30,8
CO ₂	8,33	25,23 ^a
H ₂ O	6,009	40,7 (при 373 K) 44,0 (при 298 K)
NH ₃	5,653	23,4
H ₂ S	2,377	18,67
Hg	2,33	58,1
Ag	11,3	254
Na	2,601	98,01

^a Сублимация.

щеизвестно. Некоторые данные приведены в табл. 4.5. При фазовом изменении возможно существенное изменение объема, и поэтому ΔU и ΔH могут сильно различаться. Например, при 100 °C 1 моль жидкой воды занимает объем около 18 см³, а 1 моль водяного пара — около 30 000 см³. С помощью уравнения (4.1.4) получаем

$$\Delta U_m = (40,67 \text{ кДж/моль}) - (3,10 \text{ кДж/моль}) = 37,57 \text{ кДж/моль}$$

($RT = 3,10 \text{ кДж/моль}$ при 100 °C), т. е. ΔH и ΔU отличаются друг от друга на 8%.

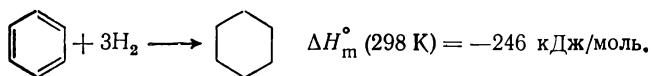
Пример (вопрос 8). Человек спокойно сидит в теплой комнате и съедает $\frac{1}{2}$ фунта сыра (получаемая энергия около 4000 кДж). Если предположить, что в организме не происходит накопления энергии, то какую массу воды он выделит, чтобы установилась его первоначальная температура?

Метод. Потоотделение охлаждает тело, поскольку для испарения воды требуется энергия. Возьмем мольную энтальпию парообразования воды $\Delta H_{\text{исп, м}}$ (298 К); этой точности достаточно для данной задачи. Испарение происходит при постоянном давлении, и поэтому можно приравнять ΔH к q — количеству теплоты, которую необходимо выделить. Таким образом, нужно найти n в выражении $n\Delta H_{\text{исп, м}} = q$.

Ответ. $n = (4000 \text{ кДж}) / (44,0 \text{ кДж/моль}) \approx 91$ моль. 91 моль воды имеет массу $(18 \text{ г/моль}) \times (91 \text{ моль}) = 1,6 \text{ кг}$.

Комментарий. При расчете термохимических аспектов питания важно помнить, что «калории» диеты — это килокалории в научном смысле. Поэтому умножьте их на 4184, чтобы получить содержание энергии в джоулях.

Энтальпия гидрирования — это изменение энтальпии, происходящее, когда ненасыщенное органическое соединение становится полностью насыщенным. Особо важным случаем является гидрирование этилена и бензола:



Эти две величины интересны тем, что вторая не в три раза больше, как можно было бы ожидать на основании того, что в бензоле имеются три двойные связи. Энтальпия гидрирования бензола меньше $3 \times (-132 \text{ кДж/моль})$ на 150 кДж/моль , что отражает *стабилизацию* бензола (в результате эта молекула ближе, чем ожидалось, к полностью гидрированной стабильной форме). Этот метод важен для изучения характерной стабилизации ароматических молекул. Причина стабилизации будет рассмотрена в части 2.

Энтальпия ионов в растворе. *Энтальпия растворения* молекулы — это изменение энтальпии при растворении в определенном количестве растворителя. *Интегральная энтальпия растворения при бесконечном разбавлении* — это изменение энтальпии при растворении вещества в бесконечном количестве растворителя. В случае воды как растворителя она обозначается «aq»; например, для HCl:



Зная энтальпии растворения, можно говорить об относительных величинах *энтальпии частиц в растворе*. Последние часто нужнее, чем газофазные величины. Например, для многих целей (в частности, при изучении процессов в желудке) важнее знать энтальпию HCl(aq), чем HCl(газ). Основываясь на законе Гесса, ее можно получить следующим путем:

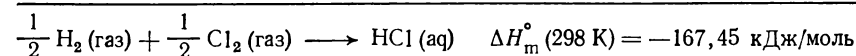
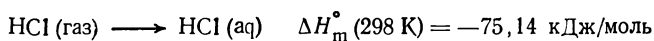
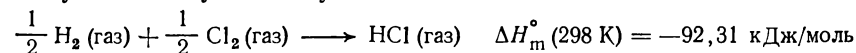


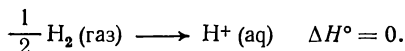
Таблица 4.6

Энтальпии образования ионов в растворе, ΔH_m° (298 К) (в кДж/моль)

Катионы		Анионы	
H ⁺	0 ^a	OH ⁻	-229,94
Li ⁺	-278,46	F ⁻	-329,11
Na ⁺	-329,66	Cl ⁻	-167,45
K ⁺	-251,21	Br ⁻	-120,92
		I ⁻	-55,94
Ag ⁺	-105,90	CO ₃ ²⁻	-676,26
Mg ²⁺	-461,95	NO ₃ ⁻	-206,56
Cu ²⁺	64,39	SO ₄ ²⁻	-907,51
Zn ²⁺	-152,42	ClO ₄ ⁻	-131,42
		PO ₄ ³⁻	-1284,1
		HPO ₄ ²⁻	-1298,7

^a Нуль по определению. Величина энтальпии гидратации H⁺ (газ) → H⁺ (aq) равна -1090 кДж/моль.

Приняв энтальпию элементов в газовой фазе за нуль, можно оценить, что стандартная мольная энтальпия HCl в бесконечно разбавленном водном растворе $H_m^\circ = -167,45$ кДж/моль. Эту величину можно рассматривать как сумму мольных энтальпий H⁺(aq) и Cl⁻(aq). Очевидно, что один из простых путей состоит в выборе произвольной величины для одного из ионов и табулировании относительных значений для всех других ионов. Было принято соглашение считать за нуль энтальпию H⁺(aq):

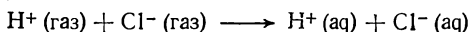
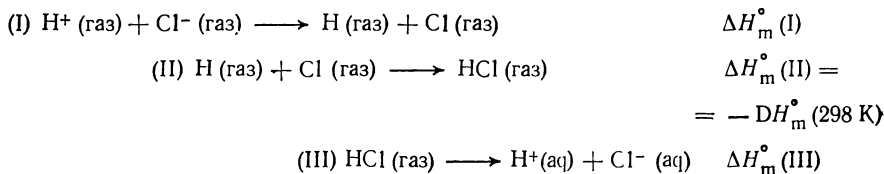


Отсюда энтальпия Cl⁻(aq) равна -167,45 кДж/моль. Раз установлено это значение, легко определить энтальпии других ионов в растворе — из энтальпии стандартного состояния и энтальпии растворения. Некоторые данные приведены в табл. 4.6.

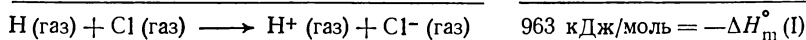
Энтальпию ионов в растворе можно рассматривать как сумму разных вкладов. Например, величина для Cl⁻(aq) включает энергию диссоциации газообразного Cl₂ и энергию образования Cl⁻ из атома хлора, а также энергию собственно процесса сольватации. Если нас интересует энтальпия сольватации иона, то мы должны определить энтальпию процессов



Рассмотрим, например, *энтальпию гидратации* H^+ и Cl^- . Суммарный процесс можно разбить на следующие элементарные стадии:



Первый энтальпийный член можно выразить в виде следующих двух стадий:



Первая из этих величин (1310 кДж) — это *потенциал ионизации* атома водорода. Вторая величина (347 кДж) — это *средство к электрону* атома хлора. Целиком весь процесс показан на рис. 4.2, который называется *циклом Борна — Хабера*. Другие величины приведены в табл. 4.7 и 4.8, а методы их определения из спектральных измерений описаны в части 2. Из спектральных измере-

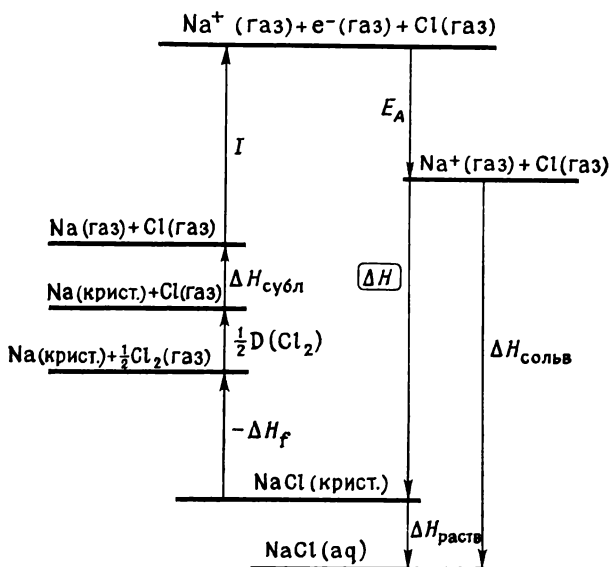


Рис. 4.2. Цикл Борна — Хабера для расчета энтальпии сольватации.

Таблица 4.7

Сродство к электрону атомов, E_A (в эВ)

H 0,77±0,02						He 0,19	
Li [0,58]	B [0,30]	C 1,25±0,03	N [-0,27]	O 1,465±0,005	F 3,448±0,005		
Na [0,78]	Al [0,49]	Si [1,39]	P [0,78]	S 2,07±0,07	Cl 3,613±0,003	Ar -0,3	
K 0,82						Br 3,4	
						I 3,1	

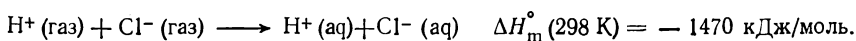
В квадратных скобках приведена рассчитанная величина. 1 эВ=96,49 кДж/моль.

Таблица 4.8

Первый и второй потенциалы ионизации некоторых элементов, I (в эВ)

H 13,599							He 24,588 54,418		
Li 5,392 -5,641	Be 9,323 18,211	B 8,298 25,156	C 11,260 24,383	N 14,53 29,602	O 13,618 35,118	F 17,423 34,98	Ne 21,565 40,964		
Na 5,139 47,29	Mg 7,646 15,035	Al 5,989 18,828	Si 8,152 16,346	P 10,487 19,72	S 10,360 23,4	Cl 12,967 23,80	Ar 15,760 27,62		
K 4,341 31,81						Ca 6,113 11,872		Br 11,814 21,6	
								Kr 14,000 24,56	

ний также известно, что $\Delta H_m(298 \text{ K}) = 432 \text{ кДж/моль}$ (см. табл. 17.2 в т. 2, где приведены многие другие подобные данные) и, как мы уже установили, $\Delta H_m^\circ(\text{III}) = -75,14 \text{ кДж/моль}$. Комбинация всех этих величин дает



И опять мы находимся в типичной ситуации, когда имеется число, относящееся одновременно к паре ионов. Предполагать равной нулю энтальпию, связанную с протоном, было бы несообразно с выбором, уже сделанным для энтальпии его образования. Один выход из этой дилеммы состоит в расчете части величины, связанной с H^+ , исходя из модели протона, окруженного водой; это было сделано с определенным успехом. Принято, что энтальпия гидратации протона равна -1090 кДж/моль . Отсюда абсолютная величина для $\text{Cl}^-(\text{aq})$ равна -380 кДж/моль .

Подходящим подбором систем можно получить энтальпии гидратации всех ионов; краткий список их приведен в табл. 4.9. Эти

Таблица 4.9

Энтальпии гидратации при 25 °С, $\Delta H_{\text{г}}^{\circ}$ (в кДж/моль)

Li ⁺	—520	F ⁻	—500
Na ⁺	—400	Cl ⁻	—380
K ⁺	—320	Br ⁻	—350
Ca ²⁺	—1580	I ⁻	—310

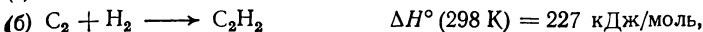
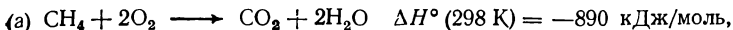
величины иллюстрируют ожидаемую тенденцию: небольшие ионы с большим зарядом имеют высокую энтальпию гидратации (так как они сильно притягивают растворитель). Энтальпия гидратации электрона составляет только —170 кДж/моль, отсюда следует, что, когда электрон возникает в воде (например, при облучении воды радиацией высокой энергии), он занимает объем, примерно равный размеру одной или двух молекул воды.

Литература

- Lewis G. N., Randall M.*, Thermodynamics, revised by Pitzer K. S. and Brewer L., McGraw-Hill, New York, 1961.
- Sturtevant J. M.*, Calorimetry, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 347, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- Клотц И.* Энергетика биохимических реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1970.
- Lehninger A. L.*, Bioenergetics, Benjamin, New York, 1965.
- Коттрелл Т.* Прочность химических связей. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1956.
- Веденев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Ю. Л.* Энергии связей, потенциалы ионизации, сродство к электрону. — М.: Наука, 1964.
- Timmermans J.*, Physico-chemical constants of pure organic compounds, Elsevier, Amsterdam, 1956.
- Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I.*, Selected values of chemical thermodynamic properties, NBS-Circ. C500, US Govt. Printing Office, Washington, D. C., 1952.
- Rossini F. D., Pitzer K. S., Taylor W. J., Ebert J. P., Kilpatrick J. E., Beckett C. W., Williams M. G., Werner H. G.*, Selected values of properties of hydrocarbons, NBS-Circ. C461, US Govt. Printing Office, Washington, D. C., 1947.

Задачи

4.1. Какие из следующих реакций экзотермичны и какие эндотермичны?



4.2. Используя таблицы стандартных мольных энтальпий (табл. 4.1 и 4.2), найдите мольные энтальпии следующих реакций:

- (а) $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \longrightarrow \text{NaCl (aq)}$,
(б) $2\text{NO}_2 \text{ (газ)} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (газ)}$,
(в) $\text{NH}_3 \text{ (газ)} + \text{HCl (газ)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl (тв.)}$.
(г) циклопропан (газ) \longrightarrow пропен (газ).

4.3. При пропускании тока в 3,2 А в течение 27 с от источника в 12 В температура бомбового калориметра поднялась на 1,62 К. Какова его теплоемкость?

4.4. Ипользовали тот же калориметр, что и в предыдущей задаче. При окислении 0,3212 г глюкозы температура поднялась на 7,793 К. Каковы: а) мольная энтальпия сгорания глюкозы, б) ΔU для процесса сгорания и в) мольная энтальпия образования глюкозы.

4.5. Опыт, описанный в предыдущей задаче, был повторен при 305 К вместо 298 К. Было найдено, что 0,2832 г глюкозы вызывают повышение температуры на 6,871 К. Предположив, что теплоемкость калориметра постоянна во всем интервале температур, оцените теплоемкость глюкозы при температуре эксперимента.

4.6. Стандартная энтальпия образования сэндвичевого соединения бис-(бензол)-хрома, в котором бензол—«хлеб», а атом хрома—«мясо», была измерена в микрокалориметре (*Connor J. A., Skinner H. A., Virmani Y., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 1218*). Найдено, что изменение внутренней энергии в реакции $\text{Cr(C}_6\text{H}_6)_2$ (крист.) \longrightarrow $\text{Cr(крист.)} + 2\text{C}_6\text{H}_6$ (газ) при 583 К составляет 8,0 кДж/моль. Найдите ΔH этой реакции и оцените стандартную мольную энтальпию образования сэндвичевого соединения при этой температуре.

4.7. Образец циклопропана сожгли в кислороде в адиабатическом пламенном калориметре (который работает при постоянном давлении) с теплоемкостью 1,823 кДж/К. Когда было израсходовано 0,608 г газа, температура калориметра поднялась на 16,58 К. Какова мольная энтальпия сгорания циклопропана? Каково изменение внутренней энергии в процессе сгорания?

4.8. 0,727 г сахара D-рибозы было отweighено в калориметр и затем подожжено искрой в избытке кислорода. Температура калориметра поднялась на 0,91 К от комнатной. В отдельном опыте в том же аппарате подожгли 0,825 г бензойной кислоты, для которой точно известна величина внутренней энергии сгорания, равная —3251 кДж/моль; при этом температура поднялась на 1,94 К. Рассчитайте мольную внутреннюю энергию сгорания, мольную энтальпию сгорания и мольную энтальпию образования D-рибозы.

4.9. Энтальпия сгорания нафталина равна —5157 кДж/моль. Какова его энтальпия образования?

4.10. Энтальпия разложения желтого твердого аддукта $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ равна 40 кДж/моль. Какова энтальпия его образования?

4.11. Насколько отличаются стандартная мольная внутренняя энергия и стандартная мольная энтальпия сгорания дифенилового эфира при а) комнатной температуре, б) 99 °С и в) 101 °С?

4.12. Геофизические условия иногда настолько экстремальны, что необычные величины параметров, которыми в нормальных лабораторных условиях можно пренебречь и на которые поэтому не обращают внимания, становятся важными. Например, рассмотрим образование алмаза при типично геофизических давлениях. Плотности двух аллотропов составляют 2,25 г/см³ (графит) и 3,52 г/см³ (алмаз). Насколько отличается ΔU_m от ΔH_m для перехода графит \longrightarrow алмаз при давлении 500 кбар (1 бар \approx 1 атм)?

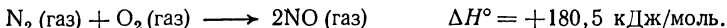
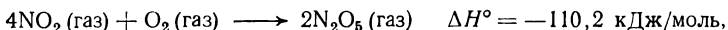
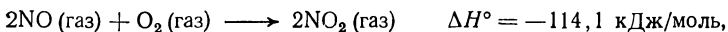
4.13. При выборе углеводородного топлива необходимо рассмотреть некоторые свойства углеводородов. К ним относятся количество теплоты, выделяемое на каждый грамм сожженного топлива; преимущество высокой энтальпии сгорания может быть утрачено, если из-за большой молекулярной массы требуется много топлива. Пользуясь табл. 4.2, найдите следующую информацию о бутане, пен-

тане и *n*-октане: а) количество теплоты, выделившееся при сжигании 1 моля каждого углеводорода при постоянном давлении, б) количество теплоты на 1 г и в) стоимость килоджоуля теплоты (найдите текущую стоимость углеводородов).

4.14. Насколько отличаются количества теплоты, получаемые на 1 моль и на 1 г трех углеводородов, упомянутых в предыдущей задаче, при сгорании в сосуде постоянного объема?

4.15. Энтальпия сгорания глюкозы равна -2808 кДж/моль при 298 К. Сколько граммов глюкозы нужно израсходовать, чтобы подняться а) по лестничному пролету на 3 м и б) на гору высотой 3000 м? Примите, что в полезную работу можно обратить 25% энтальпии.

4.16. Рассчитайте энтальпию образования N_2O_5 на основе следующих данных:



4.17. При 298 К энтальпия сгорания графита равна $-393,51$ кДж/моль, а энтальпия сгорания алмаза равна $-395,41$ кДж/моль. Какова энтальпия фазового перехода графит \rightarrow алмаз при этой температуре?

4.18. Очень часто теплоемкость вещества с достаточной точностью можно выразить соотношением $C(T) = a + bT + cT^2$ (коэффициенты для некоторых веществ приведены в табл. 4.3). Выразите энтальпию реакции $a'A + b'B \rightarrow c'C + d'D$ при температуре T_2 через энтальпию при T_1 и коэффициенты a , b и c для теплоемкости каждого участвующего вещества.

4.19. Из данных предыдущей задачи предскажите энтальпию реакции $2N_2O_2(\text{газ}) \rightarrow N_2O_4(\text{газ})$ при 100°C , используя величину, полученную в задаче 4.2 при 25°C . (Определите a , взяв $b \approx c \approx 0$.)

4.20. Используйте данные табл. 4.3 и 4.5 для предсказания стандартной мольной энтальпии образования воды при а) $-0,5^\circ\text{C}$ и б) $100,5^\circ\text{C}$.

4.21. Если коэффициенты a , b и c в формуле для теплоемкости не известны или если требуется получить лишь грубый результат, то делают предположение, что теплоемкости всех веществ постоянны в интересующем нас интервале температур. Какова ошибка, вводимая таким предположением в случае энтальпии образования воды при 99°C ? Рассчитайте ΔH° (372 К), используя теплоемкости при комнатной температуре, а также коэффициенты a , b и c .

4.22. Выведите выражение для внутренней энергии реакции при температуре T_2 через известное значение при температуре T_1 .

4.23. Образцы D-арабинозы и α -D-глюкозы сожгли полностью в отдельных опытах в одном и том же микрокалориметре. 88 мг D-арабинозы ($M_r = 150,1$) подняли температуру на $0,761$ К, а 102 мг глюкозы ($M_r = 180,2$) — на $0,881$ К. Энтальпия образования α -D-глюкозы равна -1274 кДж/моль. Каковы энтальпии: а) образования и б) сгорания D-арабинозы?

4.24. Энтальпия сгорания сахарозы равна 5645 кДж/моль. Каково преимущество полного аэробного окисления по сравнению с неполным анаэробным гидролизом до молочной кислоты?

4.25. Обычный кубик сахара имеет массу $1,5$ г. Какова энтальпия его сгорания? На какую высоту можно подняться, если считать, что на работу тратится 25% энергии?

4.26. В горах влажная одежда может сыграть роковую роль. Предположим, что платье, в котором вы вымокли, впитало 1 кг воды и холодный ветер высушил его. Какое количество потерянной теплоты необходимо возместить организму? Сколько глюкозы нужно потребить, чтобы восполнить эту потерю? Предположим, что ваш организм не возместил потерю теплоты. Какова будет ваша температура в конце высыхания одежды? (Предположите, что теплоемкость вашего тела равна теплоемкости воды.)

4.27. При 25 °С стандартная энтальпия сгорания газообразного пропана равна — 2220 кДж/моль, а молярная энтальпия испарения жидкого пропана равна 15 кДж/моль. Какова энтальпия сгорания жидкости при этой температуре? Какое значение имеет ΔU для процесса сгорания?

4.28. Теплоемкость жидкого пропана и воды при постоянном давлении равна соответственно 39,0 и 75,5 Дж/(К·моль), а газообразных O_2 и CO_2 — соответственно 29,3 и 37,1 Дж/(К·моль). Из этих данных и данных предыдущей задачи найдите ΔH_m° (308 К) и ΔU_m° (308 К) для сгорания жидкого пропана.

4.29. Энтальпии гидрирования этилена и бензола равны соответственно —132 и —246 кДж/моль. Рассчитайте энергию резонансной стабилизации бензола.

4.30. В экспериментах по измерению энтальпии растворения KF в ледяной уксусной кислоте (*Emsley J., J. Chem. Soc., 1971, 2702*) известную навеску безводной соли добавили к известной навеске кислоты в сосуде Дьюара с нагревательной спиралью, мешалкой и термометром. Путем измерения повышения температуры при пропускании известного количества электричества была определена теплоемкость системы. Опыт был повторен с солью KF·AcOH (AcOH — уксусная, или этановая, кислота). Получились следующие результаты:

KF	Теплоемкость				
	4,168 Дж/(К·моль)				
	Моляльность (моль KF/кг AcOH)	0,194	0,590	0,821	1,208
	ΔT , К	1,592	4,501	5,909	8,115
KF·AcOH	Теплоемкость				
	4,203 Дж/(К·моль)				
	Моляльность (моль KF/кг AcOH)	0,280	0,504	0,910	1,190
	ΔT , К	—0,227	—0,432	—0,866	—1,189

Рассчитайте энтальпию сольватации обоих веществ при данных моляльностях и при бесконечном разбавлении и найдите наилучшую прямую линию зависимости ΔH (кДж/моль) = $a + bm$, где m — моляльность. Объясните различие между энтальпиями этих двух солей.

4.31. Энтальпия связи N_2 (газ) равна 436 кДж/моль, а энтальпия связи N_2 (газ) равна 941,3 кДж/моль. Какова энтальпия атомизации аммиака?

4.32. Ниже приведена таблица энтальпий сольватации некоторых галогенидов щелочных металлов. Завершите таблицу с помощью данной информации.

	KCl	KI	RbCl	RbI
Энергия решетки, кДж/моль	702,5	637,6	672,0	608,0
$\Delta H_{\text{раств}}$, кДж/моль	17,2	21,3	17,1	?

4.33. Составьте цикл Борна — Хабера для определения энтальпии сольватации ионов Mg^{2+} водой, используя следующие данные: энтальпия сублимации Mg (тв.): 167,2 кДж/моль; первый потенциал ионизации Mg : 7,646 эВ; второй потенциал ионизации: 15,035 эВ; энтальпия диссоциации Cl_2 (газ): 241,6 кДж/моль; сродство к электрону Cl (газ): 3,78 эВ; энтальпия образования $MgCl_2$ (тв.): —639,5 кДж/моль; энтальпия растворения $MgCl_2$ (тв.): —150,5 кДж/моль; энтальпия гидратации Cl^- (газ): —383,7 кДж/моль.

4.34. Найдено (*Emsley J., J. Chem. Soc., 1971, 2702*), что водородная связь между F^- и уксусной кислотой исключительно прочна, на что указывает задача 4.30. В данной задаче составьте цикл Борна — Хабера, который позволил бы определить силу этой связи. Используйте следующие данные: энергия решетки KF: 797 кДж/моль; энергия решетки KF·AcOH: ~734 кДж/моль; энтальпия парообразования уксусной кислоты: 20,8 кДж/моль; энтальпия растворения KF: 35,2 кДж/моль; энтальпия растворения KF·AcOH: —3,1 кДж/моль. Найдите энергию водородной связи между F^- и уксусной кислотой в газовой фазе.

5 Второй закон термодинамики.

Концепции

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Сформулировать критерии направления *спонтанного изменения* (стр. 145).

2. Вывести выражение для *изменения энтропии* при изотермическом расширении идеального газа [уравнение (5.1.2)].

3. Определить термодинамическую *энтропию* [уравнение (5.1.3)].

4. Вывести *неравенство Клаузиуса* [уравнение (5.1.6)] и использовать его, чтобы показать, что спонтанные процессы сопровождаются увеличением энтропии (стр. 149).

5. Сформулировать *второй закон термодинамики* (стр. 150).

6. Рассчитать изменение энтропии при нагревании системы [уравнение (5.2.2)].

7. Рассчитать изменение энтропии, сопровождающее фазовый переход [уравнение (5.2.3)].

8. Рассчитать изменение энтропии в ходе *необратимого процесса* (стр. 154).

9. Рассчитать изменение энтропии окружения системы [уравнение (5.2.5)].

10. Определить *функцию Гельмгольца* и *функцию Гиббса* (стр. 157) и использовать их в качестве критериев направления спонтанного изменения.

11. Связать функцию Гельмгольца с *максимальным количеством работы*, которое можно получить от изменяющейся системы (стр. 158).

12. Связать функцию Гиббса с *максимальным количеством работы*, отличающейся от pV , которое можно получить от изменяющейся системы (стр. 160).

13. Определить энтропию системы из термохимических данных (стр. 161).

14. Сформулировать *третий закон термодинамики* (стр. 163).

Введение

Некоторые явления происходят спонтанно (самопроизвольно), другие нет. Газ расширяется и заполняет свободный объем, но спонтанно не сжимается до меньшего объема. Горячее тело охлаж-

дается до температуры окружающей среды, но спонтанно не становится горячее, чем окружающая среда. Химическая реакция в одном направлении протекает быстрее, чем в другом: сжигание алмазов приводит к горячей двуокиси углерода, но нагревание двуокиси углерода не приведет к образованию алмазов. В мире есть что-то, определяющее направление спонтанного изменения — изменения, тенденция к которому существует у всех вещей, когда этому не мешает наш технический прогресс. Мы можем сжать газ до меньшего объема, охлаждать в рефрижераторах и делать алмазы. Но из перечисленных явлений ничто не происходит спонтанно — они происходят только тогда, когда внешний агент производит некоторый вид работы.

Что же определяет направление спонтанного изменения? Не общая энергия. Первый закон термодинамики устанавливает, что в любом процессе энергия сохраняется, и мы не можем противоречить ему и теперь говорить, что все стремится к состоянию с наиболее низкой энергией. Энергия вселенной постоянна: каждое изменение происходит без изменения общей энергии.

Но, может быть, энергия самой данной системы стремится к минимуму? Можно привести два возражения, показывающие, что это не может являться критерием спонтанности. Во-первых, идеальный газ спонтанно расширяется в вакуум; однако, если это расширение изотермично, внутренняя энергия не изменяется (см. стр. 96). Во-вторых, если энергия системы при спонтанном изменении действительно уменьшается, то энергия остальной части вселенной должна возрасти на ту же величину (чтобы удовлетворять первому закону термодинамики). Почему же мы должны предпочитать одну часть вселенной другой? Увеличение энергии окружающей среды точно так же спонтанно, как и уменьшение энергии системы.

Когда происходит изменение, общая энергия остается постоянной, однако она по-разному делится на части. Можно ли направление изменения связать с некоторыми аспектами *распределения* энергии?

Ситуацию можно проиллюстрировать, если представить мяч, скачущий по полу. Общеизвестно, что после нескольких скачков мяч не поднимается на ту же высоту. Это происходит вследствие потерь из-за трения резины мяча и пола. При каждом скачке как мяч, так и пол слабо нагреваются, и движение мяча уменьшается. Направление естественного, спонтанного изменения соответствует состоянию, когда мяч покоится на полу, в этом случае вся его энергия переходит в теплоту (рис. 5.1).

Теперь рассмотрим, что нужно для осуществления обратного, противоестественного процесса. Если бы мяч при каждом скачке приобретал энергию, то случилось бы нечто необычное. Во-первых, часть тепловой энергии пола должна была бы концентрироваться на одном небольшом объекте — мяче. Это требует потока энергии

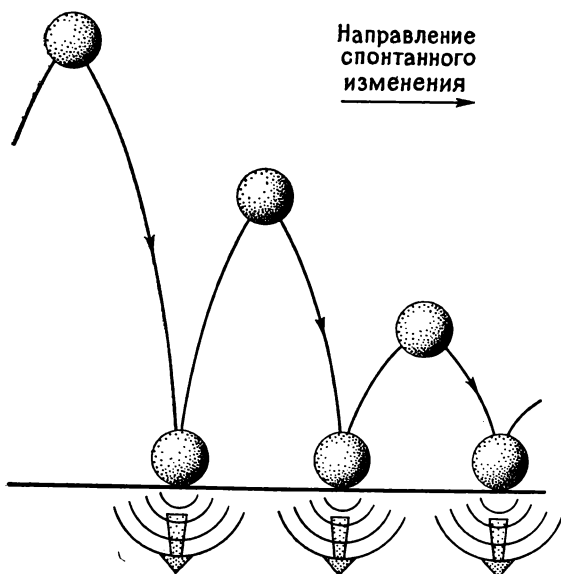


Рис. 5.1. Направление спонтанного изменения для мяча, скачущего по полу.

от мириада колебаний атомов, составляющих пол, к гораздо меньшему числу атомов, составляющих мяч. Опыт учит нас, что такая спонтанная локализация энергии невероятна. Во-вторых, тепловая энергия пола — это *беспорядочное* движение молекул. Если оно должно переходить в упорядоченное движение мяча, то большинство атомов вблизи мяча должно двигаться вверх в момент его отскока от пола. Это невероятное совпадение, и на основании опыта мы исключаем его как совершенно невозможное.

Теперь можно понять, почему в данном примере направление изменения будет таким, как мы описали. Энергия мяча рассеивается на огромное число беспорядочных колебаний пола — это естественный и спонтанный процесс. Обратное направление изменения неестественно, поскольку маловероятно, что колебания пола вблизи мяча будут согласованными во времени и давать импульс по направлению вверх.

Это и указывает на спонтанное изменение: мы просто должны искать то направление изменения, которое приводит к большему рассеиванию общей энергии.

Хотя этот критерий сформулирован на основе рассмотрения одного примера, легко видеть, что его можно распространить на объяснение направления изменения в трех примерах, данных в начале раздела. Газ спонтанно не сжимается, поскольку это требует, чтобы молекулы в одной половине контейнера спонтанно двигались в другую половину, и шанс, что это произойдет в результате беспорядочного движения молекул, ничтожно мал.

рядочного движения молекул, так мал, что практически равен нулю. Тело спонтанно не охлаждается на одном конце и не делается горячим на другом, так как чрезвычайно мало вероятно, что столкновения между беспорядочно колеблющимися атомами подавят тепловое движение на одном конце и увеличат на другом. Горящие алмазы превращаются в двуокись углерода, потому что энергия, сосредоточенная в очень упорядоченных небольших алмазах, уносится в нелокализованные молекулы двуокиси углерода и рассеивается во вселенной при столкновении горячих молекул газа с более холодными молекулами. Кроме того, очень мала вероятность, что достаточно горячие молекулы двуокиси углерода при столкновении будут отдавать свою энергию небольшому числу других молекул, так что некоторые связи С—О разорвутся и что образующиеся при этом атомы углерода будут складываться в алмазную решетку.

Наш повседневный опыт приводит к выводу, что направлением управляет рассеивание. Чтобы развить эту идею, мы должны сделать ее количественной.

5.1. Измерение рассеивания.

Энтропия системы

Нам нужна термодинамическая функция, которая показывает, как изменяется рассеивание энергии при изменении системы из одного состояния в другое. Эта функция будет называться *энтропией* и обозначаться буквой S . С уверенностью можно утверждать, что энтропия — это функция состояния, потому что путь, по которому будет происходить распределение энергии, является функцией данного состояния системы.

Одним из путей для введения понятия энтропии является развитие той точки зрения, что рассеивание энергии среди компонентов системы может быть вычислено. Это приводит к *статистическому* определению энтропии. Другой путь, который развивает точку зрения, что рассеивание может быть связано с количеством теплоты, перешедшим в систему, приводит к *термодинамическому* определению.

Статистический взгляд на энтропию. Берется идеальный одноатомный газ, так как он обладает той важной упрощающей особенностью, что необходимо рассматривать лишь кинетическую энергию поступательного движения атомов. Где бы ни находился какой-либо атом, его кинетическая энергия будет найдена. Размышляя о рассеивании атомов, мы автоматически думаем о рассеивании энергии.

На рис. 5.2 показаны два соединенных друг с другом сосуда; один имеет объем V_1 , а другой таков, что общий объем двух сосудов равен V_1 . Вероятность того, что газ полностью рассеется и зай-

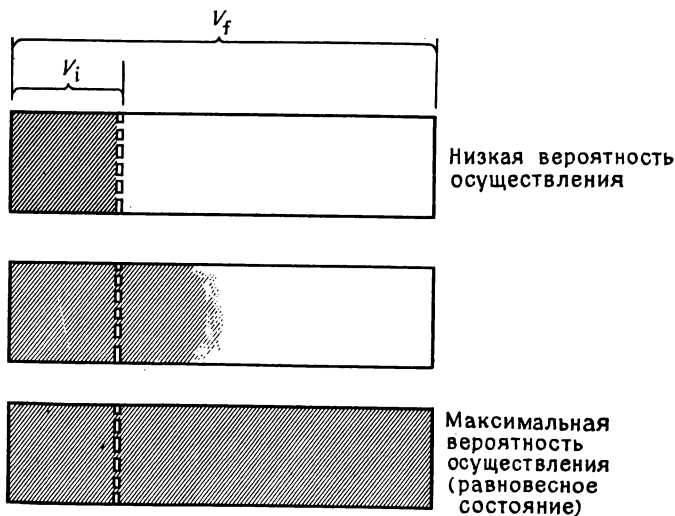


Рис. 5.2. Направление спонтанного изменения для газа, находящегося в двух соединенных друг с другом сосудах.

мет весь доступный объем, гораздо выше, чем вероятность того, что он будет занимать объем V_1 или любую другую часть общего объема. В этом смысле *равновесное состояние* — это наиболее вероятное состояние. Направление спонтанного изменения: от ситуации, в которой газ занимает объем V_1 , к ситуации, в которой он занимает объем V_f . *Спонтанное изменение происходит из состояния с низкой вероятностью осуществления в состояние с максимальной вероятностью осуществления.*

Сначала рассмотрим один атом. Вероятность того, что он находится в объеме V_1 , пропорциональна размеру V_1 . Обозначив эту вероятность через $w(V_1)$, можно написать

$$\left. \begin{array}{l} \text{вероятность нахождения} \\ \text{одного атома в } V_1 \end{array} \right\} w(V_1) = cV_1,$$

где c — некоторая константа. Вероятность того, что два атома будут находиться в одном и том же объеме, является произведением вероятностей для каждого отдельного атома, т. е. $w(V_1)^2$. (Это проиллюстрировано на рис. 5.3.) Если в образце содержится N атомов, то вероятность $W(V_1)$ того, что каждый отдельный атом находится в объеме V_1 , равна произведению независимых индивидуальных вероятностей:

$$\left. \begin{array}{l} \text{вероятность нахождения} \\ N \text{ атомов в } V_1 \end{array} \right\} W(V_1) = w(V_1)^N = c^N V_1^N.$$

Такие же вычисления для объема V_f дают

$$\left. \begin{array}{l} \text{вероятность нахождения} \\ N \text{ атомов в } V_f \end{array} \right\} W(V_f) = c^N V_f^N.$$

Поскольку V_f больше V_i , вероятность $W(V_f)$ больше $W(V_i)$.

Мы уже установили, что система спонтанно изменяется в направлении, которое соответствует большему рассеиванию энергии. Мы также установили (по крайней мере, для идеального газа), что направление спонтанного изменения соответствует направлению увеличения вероятности осуществления данного состояния. Теперь найдем свойство S , энтропию, которое указывает на направление спонтанного изменения. Мы получили количественную меру вероятности (W), поэтому попытаемся записать, что $S = \bar{W}$. Если бы это было так, то мы могли бы говорить, что система имеет естественную тенденцию изменяться в направлении возрастания энтропии, и могли бы определить S , рассчитав W .

Простая идея записи $S = \bar{W}$ приводит, однако, к серьезным затруднениям. До сих пор мы различали интенсивные свойства (которые не зависят от количества имеющегося вещества) и экстенсивные свойства (которые пропорциональны его количеству). Отождествляя S с W , мы получаем свойство, содержащее количество в показателе степени. Например, поскольку W пропорционально V^N , удвоение количества вещества в данном объеме ($N \rightarrow 2N$) приведет к квадрату величины W . Это могло бы вызвать некоторые осложнения, если бы мы пытались вести речь сразу как о внутренней энергии, так и об энтропии изменяющейся системы.

К счастью, имеется легкий путь исключить это затруднение. Вместо приравнивания энтропии к W приравняем ее к логарифму W :

$$S(V) = K \ln W(V), \quad (5.1.1)^\circ$$

где K — некоторая константа. Это превращает энтропию в экстенсивное свойство.

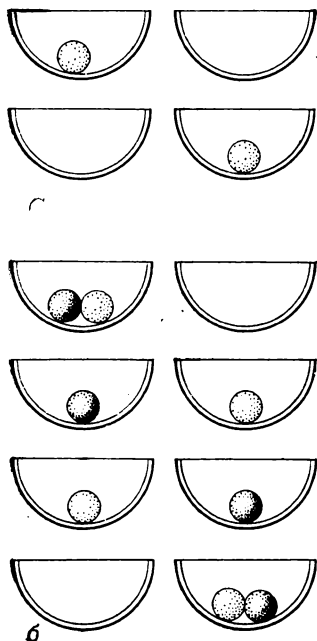


Рис. 5.3. Как рассчитать вероятность нескольких независимых событий. Вероятность того, что один атом (а) займет левый контейнер, равна $\frac{1}{2}$. Вероятность того, что два атома (б) займут его, равна $\frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^2$.

во обычного вида. Например, если количество вещества изменяется от N до $2N$, то W изменяется до W^2 , а изменение энтропии $S(V) = K \ln W(V)^2 = 2K \ln W(V)$.

Видно, что энтропия удваивается при удвоении количества вещества, что как раз и ожидается для экстенсивного свойства. Далее, взяв логарифмы, мы не нарушим относительного порядка величин: если W больше W' , то $\ln W$ больше $\ln W'$. Это значит, что, когда вероятность W увеличивается, энтропия S возрастает, и поэтому данное определение энтропии сохраняет идею о том, что возрастание энтропии служит указанием направления спонтанного изменения.

Теперь можно рассчитать изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа от V_i до V_f :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(V_f) - S(V_i) = \\ &= K \ln (cV_f)^N - K \ln (cV_i)^N = \\ &= NK (\ln cV_f - \ln cV_i) = \\ &= NK \ln (V_f/V_i). \end{aligned}$$

Отметим, что константа c сокращается, и, если нас интересует только изменение энтропии, значение этой константы знать не обязательно. Но избавиться от выбора величины K нельзя. Исторически величина LK , где L — число Авогадро, была названа R , газовой постоянной (стр. 38). Поэтому, если написать $N = nL$, где n — число молей идеального газа, изменение энтропии при изотермическом изменении объема от V_i до V_f будет равно

$$\Delta S = nR \ln (V_f/V_i) \quad (T \text{ постоянна}). \quad (5.1.2)^\circ$$

В этом примере энтропия идеального газа, занимающего больший объем, больше, чем его энтропия, когда он занимает меньший объем. Это согласуется с ранее сделанным выводом, что естественной, спонтанной тенденцией идеального газа является расширение до наибольшего объема.

Пример (вопрос 2). Образец водорода заключен в цилиндр, снабженный поршнем сечением 5 см^2 . Он занимает 500 см^3 при комнатной температуре и оказывает давление 2 атм . Каково изменение энтропии газа при выдвигании поршня изотермически на 100 см ?

Метод. Предположим идеальное поведение и используем уравнение (5.1.2). Для этого требуется знать количество газа, которое можно определить из выражения $n = pV/RT$.

Ответ. $n = (2 \text{ атм}) \times (5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3) / [0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ К}) = 0,041 \text{ моль}$.

Из уравнения (5.1.2):

$$\begin{aligned} \Delta S &= (0,041 \text{ моль}) \times [8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \ln (1000 \text{ см}^3/500 \text{ см}^3) = \\ &= (0,34 \text{ Дж}/\text{К}) \ln 2 = \\ &= 0,24 \text{ Дж}/\text{К}. \end{aligned}$$

Комментарий. Обратите внимание на единицы измерения энтропии. Иногда энтропию выражают в «энтропийных единицах» (энтр. ед.), которые означают кал/град/моль. Эти единицы не относятся к системе СИ: 1 энтр. ед. \equiv \equiv 4,184 Дж/(К·моль). Полезно запомнить, что размерность S такая же, как для R или теплоемкости.

Следует отметить ограничения такого расчета. Во-первых, он применим только для идеального газа, так как рассеивание энергии было отождествлено с пространственным рассеиванием атомов. Это возможно, только когда энергию можно приписать отдельным частицам. Расчет затрудняется, когда частицы взаимодействуют между собой, поскольку их энергия зависит от расстояния между ними. Расчет также усложняется, когда частицы могут вращаться и колебаться. Во-вторых, такой расчет применим только к изотермическим процессам. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, если температура постоянна (стр. 97). Следовательно, когда этот газ расширяется изотермически от V_i до V_f , то же количество энергии рассеивается в больший объем. Если бы изменялась температура, то атомы переходили бы с различным количеством энергии, а в данном расчете это нельзя принять во внимание.

Расчет энтропии более сложных систем, чем идеальный газ, очень труден и зависит от детального знания строения и свойств молекул, образующих систему. По этой причине такие расчеты мы пока отложим (см. часть 2) и обратим внимание на другой путь введения понятия энтропии. Однако мы должны суммировать то, что было установлено в данном разделе: *энтропия является мерой рассеивания энергии и, кроме того, естественная тенденция спонтанного изменения направлена к состоянию с более высокой энтропией.*

Термодинамический взгляд на энтропию. Первый закон можно обсуждать без какой-либо информации о поведении отдельных атомов и молекул. Если энтропия — истинно термодинамическая величина, то мы должны точно так же рассматривать и ее. В данном разделе мы выведем чисто термодинамическое определение энтропии и покажем, что оно имеет все свойства статистической энтропии.

В гл. 2 было установлено, что тепловая энергия — это беспорядочное движение. Из этого следует, что при нагревании системы можно ожидать увеличения энтропии. Однако приравнивание изменения энтропии dS количеству введенной теплоты dq не может быть удовлетворительным по двум причинам. Во-первых, q — функция перехода, а не функция состояния. Во-вторых, интуитивно можно заметить, что определение энтропии должно касаться и температуры системы: переход данного количества теплоты к холодному телу вызывает намного больший хаос, чем такой же переход к горячему телу.

Простейшее предположение состоит в том, что затрата теплоты dq на разупорядочивание обратно пропорциональна T . Таким образом, мы делаем попытку отождествить изменение энтропии с величиной dq/T : для данного dq энтропия больше, когда температура низка, но меньше, когда температура высока. Но даже эта величина не подходит, так как она не является функцией состояния. Чтобы превратить ее в функцию состояния, необходимо произвести лишь незначительную модификацию. Если изменения ограничить обратимым переносом теплоты, то величина $dq_{обр}/T$ должна быть функцией состояния. Поэтому с термодинамической точки зрения энтропия определяется как нечто, изменяющееся следующим образом:

$$dS = dq_{обр}/T. \quad (5.1.3)$$

Термодинамическое определение энтропии часто кажется и загадочным, и произвольным. Полезно напомнить, что оно вводится как отношение разупорядочивающего влияния ($dq_{обр}$) к количественной мере уже существующей разупорядоченности (T). Индекс «обр» указывает, что разупорядочивающее влияние проявляется контролируемым, а не произвольным путем. Большие изменения энтропии происходят в том случае, когда к системе переходит много теплоты, особенно при низкой температуре.

Откуда нам известно, что выведенная здесь на основании физической интуиции величина идентична энтропии, определенной в предыдущем разделе? Прежде всего данная термодинамическая S , подобно статистической S , является экстенсивным свойством. Это следует из того, что q — экстенсивная величина, а T — интенсивная. Более показателен тест, устанавливающий, что термодинамическое и статистическое определения дают одинаковый результат для изменения энтропии идеального газа при изотермическом расширении. С этой целью произведем приведенные ниже расчеты.

Как было показано в гл. 3 (см. табл. 3.3), количество теплоты, поглощенное идеальным газом при его изотермическом и обратимом расширении от V_i до V_f при температуре T , равно

$$q_{обр} = nRT \ln(V_f/V_i).$$

(Отметим, что наличие n подтверждает экстенсивность q .) Поскольку изменение изотермично, каждое последующее $dq_{обр}$ происходит при одной и той же температуре. Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_i^f dS = \int_i^f dq_{обр}/T = (1/T) \int_i^f dq_{обр} = q_{обр}/T = \\ &= nR \ln(V_f/V_i) \quad (T \text{ постоянна}). \end{aligned} \quad (5.1.4)^\circ$$

Это идентично уравнению (5.1.2), т. е., по крайней мере для данного случая, изменения энтропии тождественны.

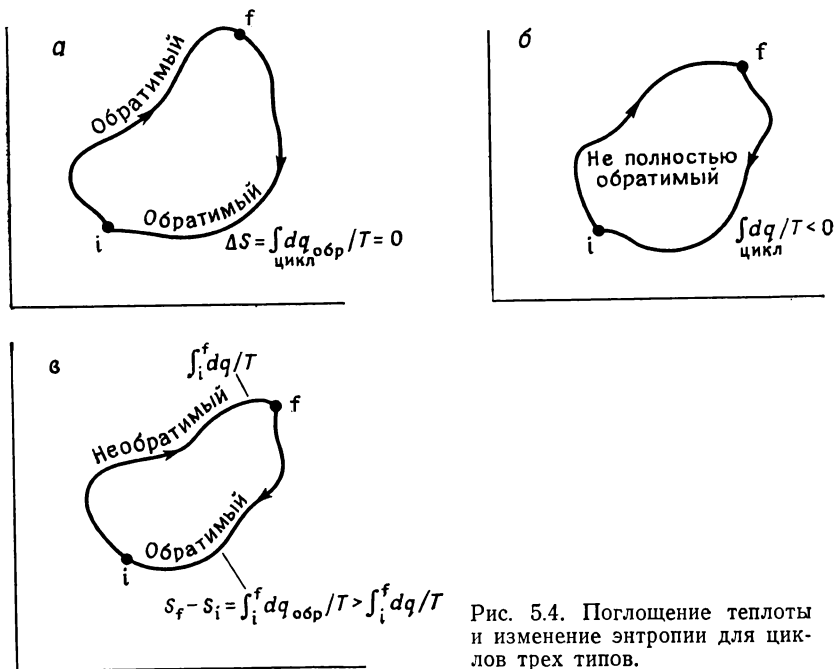


Рис. 5.4. Поглощение теплоты и изменение энтропии для циклов трех типов.

Для подтверждения идентичности термодинамической и статистической энтропии необходимо показать, что термодинамическая энтропия возрастает в *любом* спонтанном процессе. Доказательство состоит из пяти этапов.

Этап 1. Примем на веру, что dS — точный дифференциал. Тогда, начав с какого-либо состояния системы, изменив его некоторым путем, а затем вернувшись назад в начальные условия, мы не обнаружим изменения энтропии (S — функция состояния). Такой набор изменений называется *циклом* (рис. 5.4, а). Поскольку для завершеного цикла $\Delta S = 0$, имеем

$$\Delta S = \int_{\text{цикл}} dq_{\text{обр}}/T = 0,$$

где слово «цикл» у интеграла показывает, что он суммирует $dq_{\text{обр}}/T$ вдоль циклического пути. Теперь используем первый закон термодинамики для замены $dq_{\text{обр}}$ на $dU - dw_{\text{обр}}$, где $dw_{\text{обр}}$ — количество работы, проделанное над системой при обратимом изменении. Тогда

$$\Delta S = \int_{\text{цикл}} (dU - dw_{\text{обр}})/T = \int_{\text{цикл}} (-dw_{\text{обр}}/T) = 0.$$

Интеграл dU/T равен нулю, так как и U и T — функции состояния, и поэтому их циклический интеграл равен нулю.

Этап 2. Работа, производимая *системой* в условиях обратимости, равна $-d\omega_{\text{обр}}$ (помните о соглашении по поводу выбора знака). Это максимальное количество работы, которое может произвести система. Если система действует в условиях необратимости, то она производит меньше работы. Если вместо того, чтобы описывать цикл осторожно, бесконечно медленно, обратимо, избрать произвольный путь прохождения цикла, то работа, произведенная системой, не может превысить количество работы, производимое при обратимом цикле. На каждой стадии $(-d\omega) \leq (-d\omega_{\text{обр}})$, причем знак равенства применим только тогда, когда данное изменение происходит обратимо. Для заверщенного цикла

$$\int_{\text{цикл}} (-d\omega/T) \leq \int_{\text{цикл}} (-d\omega_{\text{обр}}/T),$$

и, следовательно, выражение, выведенное на этапе 1, будет иметь вид

$$\int_{\text{цикл}} (-d\omega/T) \leq 0.$$

Этап 3. По первому закону термодинамики $-d\omega = -dU + dq$. Если это выражение подставить в последнее неравенство, то интеграл dU/T исчезнет по той же причине, что описана выше. Это дает

$$\int_{\text{цикл}} dq/T \leq 0. \quad (5.1.5)$$

Это важное неравенство. Из него следует, что, если система изменяется от начального до другого состояния, а затем возвращается в начальное состояние и если для каждой стадии вдоль этого пути измерить dq и T , сумма всех dq/T никогда не будет положительной величиной (рис. 5.4, б). В результате может получиться нуль при условии, что каждая часть цикла обратима.

Этап 4. Перед тем как показать, что неравенство (5.1.5) означает увеличение энтропии в спонтанном, естественном процессе, необходим еще один предварительный расчет. Имеется в виду особый путь прохождения цикла (рис. 5.4, в). Система произвольным набором изменений переходит из некоторого начального состояния i в состояние f . В каждой точке этого пути определяется dq/T . Чтобы завершить цикл, изменяют состояние системы от f обратно до i , но весь обратный путь уже полностью обратим. В каждой точке об-

ратного пути определяется $dq_{\text{обр}}/T$. Интеграл по циклу можно выразить в виде суммы прямого и обратного процессов:

$$\begin{aligned} \int_{\text{цикл}} dq/T &= \int_i^f dq/T + \int_f^i dq_{\text{обр}}/T = \\ &= \int_i^f dq/T - \int_i^f dq_{\text{обр}}/T. \end{aligned}$$

Во второй строчке пределы второго интеграла переставлены. Это законно, так как данный путь обратим; для другого интеграла такое обращение делать нельзя, поскольку путь изменения в этом случае выбран произвольно и не обязательно обратим.

Второй интеграл справа в последнем уравнении есть не что иное, как разность энтропий конечного и начального состояний $\Delta S = S_f - S_i$. Кроме того, мы уже установили, что общее выражение не может быть больше нуля. Поэтому

$$\int_i^f dq/T - \Delta S \leq 0$$

или

$$\Delta S \geq \int_i^f dq/T. \quad (5.1.6)$$

Это очень важное выражение называется *неравенством Клаузиуса*.

Этап 5. На конечном этапе доказательства рассмотрим изолированную систему (например, вселенную в целом). Нисколько теплоты не входит и не выходит из такой системы, не важно, обратимо или необратимо. Поэтому $dq=0$ для любого изменения, и неравенство Клаузиуса упрощается до

$$\Delta S \geq 0. \quad (5.1.7)$$

Процессы, происходящие внутри изолированной системы, должны быть спонтанными (так как наш технический прогресс не может проникнуть в изолированную систему). Приведенное неравенство показывает, что эти *спонтанные процессы должны приводить к увеличению энтропии вселенной*. Равенство $\Delta S=0$ применимо только тогда, когда вселенная находится в равновесном состоянии, т. е. каждое изменение термодинамически обратимо.

Вводя функцию состояния, называемую *энтропией*, мы расширяем границы термодинамики. Термодинамика управляет не толь-

ко количеством работы и теплоты, сопровождающим изменение состояния (*первый закон*), но уже указывает на направление спонтанного изменения. *Второй закон* термодинамики гласит:

в изолированной системе спонтанные процессы происходят в направлении увеличения энтропии.

5.2. Изменение энтропии во вселенной

Мы установили, как изменяется энтропия всей вселенной при спонтанном изменении. Под «вселенной» подразумевается система и ее окружение. Это важно подчеркнуть, так как энтропия системы может спонтанно уменьшаться до тех пор, пока окружающая среда может это скомпенсировать. Например, живые существа — очень упорядоченные структуры с низкой энтропией, однако они растут и поддерживают жизнь в силу того, что при их метаболизме генерируется избыток энтропии в окружающей среде. Наша цель состоит в том, чтобы рассматривать изменение энтропии в сложных системах, но, прежде чем мы сможем это сделать, нужно проверить наш метод на элементарных процессах. Начнем с рассмотрения некоторых методов, которые могут быть использованы для определения изменения энтропии в системах и их окружении. **Изменение энтропии при нагревании системы.** Энтропию при температуре T_f можно рассчитать, если известна энтропия при T_i , интегрированием уравнения (5.1.3):

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} dq_{\text{обр}}/T.$$

Нас, в частности, будет интересовать изменение энтропии при отсутствии изменения давления в системе. При переходе теплоты при постоянном давлении $dq_{\text{обр}}$ записывается как $(dq_{\text{обр}})_p$. Но $(dq)_p = dH$ (стр. 79). Поэтому

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} dH/T \quad (p \text{ постоянно}).$$

Индекс «обр» опущен, так как H — функция состояния и одинакова по величине независимо от пути. Интеграл можно взять, если знать, как энтальпия зависит от температуры. Но в гл. 2 (стр. 80) было показано, что $dH = C_p dT$. Следовательно,

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} (C_p/T) dT. \tag{5.2.1}$$

Это выражение позволяет найти энтропию при любой температуре, если известна зависимость теплоемкости от температуры в интересующем нас интервале. Для многих газов C_p не зависит от температуры, и поэтому

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} (1/T) dT = S(T_i) + c_p \ln(T_f/T_i) \quad (p \text{ постоянно}). \quad (5.2.2)^\circ$$

Пример. Вычислите изменение энтропии, происходящее при расширении до 1000 см^3 и одновременном нагревании до 100°C аргона, содержащегося в контейнере объемом 500 см^3 при 25°C и давлении 1 атм.

Метод. Начальное состояние: 500 см^3 , 298 K ; конечное состояние: 1000 см^3 , 373 K . Образец можно перевести из начального в требуемое конечное состояние в две стадии. Первая состоит в изотермическом расширении от V_i до V_f , за ней следует нагревание от T_i до T_f при постоянном объеме. Изменение энтропии на первой стадии:

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i).$$

Изменение энтропии на второй стадии:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} (dq_{\text{обр}})_V/T = \int_{T_i}^{T_f} dU/T = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT/T = C_V \ln(T_f/T_i).$$

(Используется та же операция, что и при выводе уравнения (5.2.2), с учетом постоянства объема вместо постоянства давления.) Общее изменение энтропии для суммарного процесса равно

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) + nC_{V,m} \ln(T_f/T_i).$$

Величину n найдем из $n = p_i V_i / RT_i$.

Ответ. $n = (1 \text{ атм}) \times (0,5 \text{ дм}^3) / [0,082 \text{ атм} \cdot \text{дм}^3 / (\text{K} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ K}) = 0,020 \text{ моль}$.

$$\begin{aligned} \Delta S &= (0,020 \text{ моль}) \times [8,31 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})] \ln 2 + (0,020 \text{ моль}) \times \\ &\quad \times [12,5 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})] \times \ln(373 \text{ K}/298 \text{ K}) = \\ &= 0,115 \text{ Дж}/\text{K} + 0,056 \text{ Дж}/\text{K} = 0,171 \text{ Дж}/\text{K}. \end{aligned}$$

Комментарий. Отметим, что не нужно знать, как в действительности происходит расширение и нагревание: S — функция состояния и поэтому не зависит от процесса изменения системы из одного состояния в другое. По той же причине мы можем разбить общее изменение $(V_i T_i) \rightarrow (V_f T_f)$ на две стадии, которые очень просты для рассмотрения. Поскольку S — функция состояния, мы вправе выбрать простейший путь или набор путей от начального к конечному состоянию.

Изменение энтропии в результате фазового перехода. Когда вещество замерзает или закипает, происходит определенное изменение упорядоченности, и поэтому эти процессы сопровождаются изменением энтропии. При постоянном давлении скрытая теплота — это энтальпия фазового перехода ΔH_f (стр. 128). При температуре перехода две фазы находятся в равновесии (например, в точке кипения жидкость и пар находятся в равновесии). Таким образом, в

Таблица 5.1

Энтропия и температура (в скобках) фазовых переходов при 1 атм,
 ΔS_m [в Дж/(К·моль)]

	Плавление ($T_{пл}$, К)		Кипение ($T_{кип}$, К)	
He	6,3		19,7	(4,21)
Ar	14,2	(87,29)	71,7	(87,44)
H ₂	8,4	(13,95)	44,4	(20,38)
N ₂	11,4	(63,15)	73,16	(77,32)
O ₂	8,16	(54,39)	75,6	(90,18)
Cl ₂	37,22	(172,15)	85,0	(239,09)
Br ₂	39,8	(265,90)	85,4	(331,8)
H ₂ O	22,0	(273,15)	109,0	(373,15)
H ₂ S	12,7	(187,61)	87,8	(212,8)
NH ₃	28,9	(195,39)	97,4	(239,72)
CH ₃ OH	18,1	(175,25)	104	(337,22)
CH ₃ COOH	40,4	(289,76)	61,9	(391,45)
C ₆ H ₆	35,3	(278,68)	87,1	(353,25)

точке перехода теплота поглощается обратимо. Легко можно вывести, что изменение энтропии при переходе равно

$$\Delta S = \Delta H_t / T_t, \quad (5.2.3)$$

где T_t — температура перехода, экспериментальные значения которой для некоторых веществ даны в табл. 5.1. Как плавление, так и кипение — процессы эндотермические ($\Delta H_t > 0$), и поэтому они сопровождаются увеличением энтропии системы. Это согласуется с той точкой зрения, что жидкость — более хаотическая субстанция, чем твердое вещество, а газ хаотичнее каждого из них.

Пример (вопрос 7). Приведенная ниже таблица содержит молярные энтальпии парообразования и точки кипения некоторых простых жидкостей. Рассчитайте энтропию испарения каждой из них:

	$\Delta H_{исп, м}$, кДж/моль	$T_{кип}$, °C
Метан	9,27	—161,7
CCl ₄	30,00	76,7
Циклогексан	30,1	80,7
Бензол	30,8	80,1
H ₂ S	18,8	—59,6
H ₂ O	40,7	100,0

Метод. Энтропия испарения дается уравнением (5.2.3), но будем помнить, что точки кипения должны быть выражены в кельвинах.

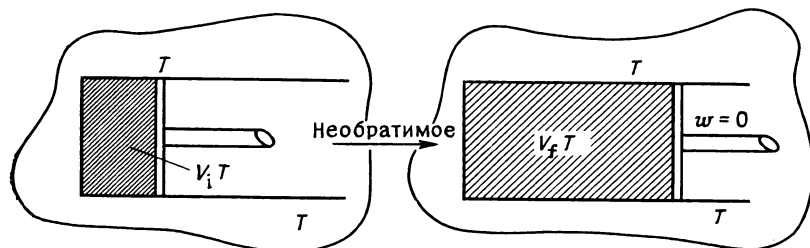
Ответ. $\Delta S_{\text{исп,м}}$ (метан) = $(9,27 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}) / (111,8 \text{ К}) =$
 $= 83,1 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$

Аналогично для других жидкостей:

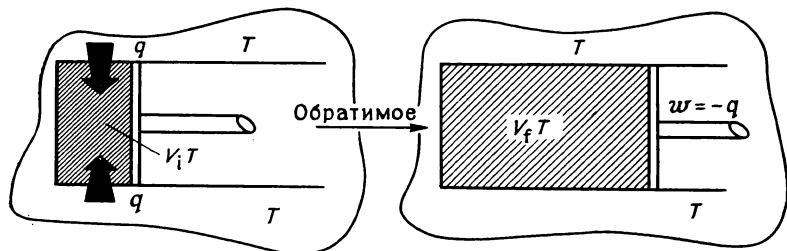
CCl_4 [86 Дж/(К·моль)], циклогексан [85 Дж/(К·моль)], бензол [87 Дж/(К·моль)], H_2S [88 Дж/(К·моль)], H_2O [109 Дж/(К·моль)].

Комментарий. Многие жидкости имеют приблизительно одинаковую энтропию испарения [примерно 85 Дж/(К·моль)]; в этом состоит *правило Трутона*, которое является следствием сравнимой степени разупорядочивания, происходящего при испарении 1 моля каждой жидкости. Однако некоторые жидкости резко отклоняются от правила Трутона. Часто это обусловлено тем, что жидкости имеют структуру, и поэтому при испарении происходит большее разупорядочивание. Примером служит вода, для которой относительно большое изменение энтропии отражает наличие водородных связей между молекулами. Эти связи организуют молекулы жидкости, так что они менее разупорядочены, чем, скажем, молекулы в жидком сульфиде водорода.

Внимание! Мы только что сказали, что энтропия возрастает, однако фазовый переход — обратимый процесс. Не должно ли $\Delta S = 0$? Это подчеркивает, как внимательно нужно проводить различие между энтропией системы и энтропией вселенной. Энтропия системы изменяется на $\Delta H_t/T_t$. Теплота приходит от окружения,



$$\Delta S^{\text{сист}} = nR \ln(V_f/V_i); \Delta S^{\text{окр}} = 0; \Delta S = nR \ln(V_f/V_i) > 0$$



$$\Delta S^{\text{сист}} = nR \ln(V_f/V_i); \Delta S^{\text{окр}} = -nR \ln(V_f/V_i); \Delta S = 0$$

Рис. 5.5. Расчет изменения энтропии для необратимого и обратимого расширения идеального газа ($p_{\text{вн}} = 0$ в первом случае).

поэтому его энтропия уменьшается. Нетрудно видеть, что энтропия окружающей среды изменится на $-\Delta H_t/T_t$, и поэтому общее изменение энтропии для вселенной равно нулю.

Как определить изменение энтропии для необратимого процесса. Мы знаем, как найти ΔS , если известно $dq_{обр}$, но как найти ΔS для необратимого процесса? S — функция состояния, поэтому ΔS не зависит от пути. Следовательно, нужно найти какой-либо иной путь, который, начинаясь с того же самого начального состояния, закончится в требуемом конечном состоянии.

Возьмем в качестве примера изотермическое расширение идеального газа от V_i до V_f . Пусть изменение происходит необратимо (рис. 5.5). (Как один из путей для осуществления этого помещают систему в баню с постоянной температурой и позволяют ей расширяться необратимо против постоянного внешнего давления.) Согласно уравнению (5.1.4), изменение энтропии системы равно $nR \ln(V_f/V_i)$, поскольку между теми же начальным и конечным состояниями переход может осуществляться по подлинно обратимому пути (рис. 5.5). (Остальная информация на рисунке потребуется ниже.)

Пример (вопрос 8). Рассчитайте изменение энтропии, происходящее при контакте горячего и холодного тел.

Метод. Рассмотрим изменение энтропии, когда от горячего тела (с температурой T_h) к холодному телу (с температурой T_c) переходит бесконечно малое количество теплоты dq . Контакт двух тел означает необратимую ситуацию, поэтому нужно найти альтернативный, обратимый путь, который привел бы систему в требуемое состояние (dq теряется при T_h и приобретает при T_c). Рассмотрим горячее тело отдельно от холодного. Пусть оно находится в тепловом контакте с окружением, имеющим температуру на бесконечно малую величину более низкую. Переход dq от этого тела к окружению будет происходить с нулевым изменением энтропии. Но энтропия окружающей среды изменится на $\Delta S^{кр} = dq/T_h$. Следовательно, энтропия системы изменится на $dS^{кр} = -dq/T_h$. Теперь изменим объем окружающей среды путем адиабатического обратимого расширения. Ее температура упадет до T_c . Поскольку это изменение обратимое и адиабатическое, изменение энтропии равно нулю. Теперь осуществим тепловой контакт с холодным телом и позволим перейти к нему dq теплоты. Переход обратим, и поэтому $dS = 0$. Но окружающая среда потеряла dq , и поэтому ее энтропия изменилась на $dS^{кр} = -dq/T_c$. Отсюда следует, что $dS^{кр} = dq/T_c$. Таким образом, общее изменение энтропии системы

$$dS^{кр} = dq/T_c - dq/T_h.$$

Такое же изменение энтропии должно произойти, если переход осуществляется необратимо (так как S — функция состояния). Поэтому изменение энтропии при переходе dq от горячего к холодному телу дается последним выражением даже в том случае, когда они действительно находятся в контакте и переход необратим.

Комментарий. Поскольку $T_h > T_c$ и dq положительно, для перехода теплоты от горячего тела к холодному $dS^{кр} > 0$. Поэтому такой переход будет спонтанным направлением изменения, что хорошо известно из ежедневных наблюдений. Обратный поток теплоты, как в рефрижераторе, не является самопроизвольным и требует затраты работы. Термодинамика производства холода описана в гл. 7 (разд. 7.6).

При расчете изменения энтропии вселенной между спонтанным (необратимым) и равновесным (обратимым) путями наблюдается различие. В этих двух случаях изменение окружающей среды различно. Мы сейчас рассмотрим этот вопрос.

Изменение энтропии окружающей среды. Окружающая среда словно огромный резервуар. Она никогда не расширяется при переходе в нее теплоты из системы и не сжимается при переходе теплоты из нее в систему. Предположим, что в окружающую среду перешло $dq^{\text{окр}}$ теплоты. Поскольку ее объем не изменился, $dq^{\text{окр}}$ можно приравнять к изменению внутренней энергии $dU^{\text{окр}}$. Отсюда следует, что не имеет значения, обратимо или необратимо происходит переход теплоты: как $dq_{\text{обр}}^{\text{окр}}$, так и $dq_{\text{необр}}^{\text{окр}}$ равны точному дифференциалу $dU^{\text{окр}}$ и поэтому — друг другу. Таким образом, изменение энтропии окружения равно

$$dS^{\text{окр}} = dq^{\text{окр}}/T^{\text{окр}} \quad (5.2.4)$$

независимо от способа, которым произошел переход dq . Кроме того, сколько бы теплоты ни вводилось, температура окружения не меняется. Поэтому последнее выражение можно проинтегрировать при постоянной $T^{\text{окр}}$:

$$\Delta S^{\text{окр}} = q^{\text{окр}}/T^{\text{окр}}, \quad (5.2.5)$$

где $q^{\text{окр}}$ — общее количество теплоты, введенной из системы в окружающую среду.

На основании этих аргументов легко рассчитать изменение энтропии окружения. Проиллюстрируем это на примере обратимого и необратимого изотермического расширения идеального газа.

Когда идеальный газ расширяется обратимо и изотермически, его температура поддерживается отбором теплоты от окружающей среды. Из гл. 2 известно, что внутренняя энергия остается постоянной, и поэтому, если работа, производимая над системой, равна $w_{\text{обр}} = -nRT \ln(V_f/V_i)$, количество поглощенной системой теплоты равно $+nRT \ln(V_f/V_i)$. Эта теплота берется из окружения, так что $q^{\text{окр}} = -nRT \ln(V_f/V_i)$. Во время процесса расширения все находится в равновесии, поэтому температура окружающей среды такая же, как и температура газа в системе, $T^{\text{окр}} = T$. Отсюда

$$\Delta S^{\text{окр}} = q^{\text{окр}}/T^{\text{окр}} = -nR \ln(V_f/V_i) = -\Delta S^{\text{сист.}}$$

Для этого обратимого процесса изменение энтропии системы точно компенсируется уменьшением энтропии внешнего мира. На каждой стадии расширения вселенная остается в равновесии и $\Delta S = 0$ (рис. 5.5).

Когда газ расширяется против фиксированного внешнего давления, это происходит необратимо, и следует ожидать общего увеличения энтропии. Для простоты внешнее давление примем равным нулю, так что при спонтанном расширении от V_i до V_f систе-

ма не производит работу. Если расширение изотермично, то U не изменяется. Поскольку никакой работы не производится, несколько теплоты не переходит от окружающей среды в систему ($\Delta U=0$ и $\omega=0$). Следовательно, $q^{\text{окр}}=0$ и $\Delta S^{\text{окр}}=0$. Но энтропия системы изменяется на ту же величину, что и в обратимом случае. Таким образом, общее изменение энтропии вселенной равно $nR \ln(V_f/V_i)$, а эта величина для расширения положительна. Этот пример подчеркивает необходимость использовать $dq_{\text{обр}}/T$ при определении энтропии. В данном примере теплота не притекает в систему, но ее энтропия изменяется. Это не парадокс: ведь энтропия системы не выражается через количество теплоты, перешедшей необратимо.

Приведенный здесь анализ показывает, что энтропия на самом деле различается для обратимых, равновесных состояний и необратимых, спонтанных изменений. Существенно то, что нужно думать об изменении энтропии как системы, так и окружающей ее среды.

5.3. Сосредоточение внимания на системе

Энтропия — это основная концепция, позволяющая говорить о направлении естественных изменений. Тем не менее, чтобы ее использовать, нужно исследовать как систему, так и окружение. Мы видели, что рассчитать изменение энтропии окружения всегда очень просто, а теперь мы покажем, что можно предложить метод, автоматически учитывающий окружающую среду. Он фокусирует внимание на системе и упрощает термодинамическое обсуждение.

Рассмотрим систему и ее окружение, находящиеся в тепловом равновесии (т. е. $T^{\text{окр}}=T^{\text{сист}}$). Пусть в системе происходит процесс, в результате которого в окружающую среду переходит количество теплоты $dq^{\text{окр}}$. Тогда общее изменение энтропии вселенной равно $S^{\text{всел}}=dS^{\text{сист}}+dq^{\text{окр}}/T^{\text{окр}}=dS^{\text{сист}}+dq^{\text{окр}}/T^{\text{сист}}$.

Теплота уходит из системы, поэтому $dq^{\text{окр}}=-dq^{\text{сист}}$. Следовательно,

$$dS^{\text{всел}}=dS^{\text{сист}}-dq^{\text{сист}}/T^{\text{сист}}.$$

Мы знаем, что $dS^{\text{всел}}$ положительно для любого естественного изменения и равно нулю при равновесии. Поэтому

$$dS^{\text{сист}}-dq^{\text{сист}}/T^{\text{сист}} \geq 0. \quad (5.3.1)$$

Значение этого неравенства состоит в том, что оно выражает критерий для естественного, спонтанного изменения только через свойства системы. *С этого момента индекс, обозначающий систему, опускается, и все, что мы будем делать, будет относиться к системе (если не будет сказано обратное).* Такая договоренность сильно упрощает обозначение.

Последнее уравнение можно развивать двумя способами. В начале рассмотрим случай, когда система теряет теплоту при постоянном объеме. Тогда $(dq)_V$ можно отождествить с dU . Подстановка в уравнение (5.3.1) дает

$$dS - dU/T \geq 0 \text{ или } TdS \geq dU \quad (V \text{ постоянен}). \quad (5.3.2)$$

Напомним, что dS — изменение энтропии системы, dU — изменение ее внутренней энергии, T — ее температура и V — ее объем. Когда система теряет теплоту при постоянном давлении, единственное изменение состоит в отождествлении dq_p с dH — изменением энтальпии системы. Тогда

$$dS - dH/T \geq 0 \text{ или } TdS \geq dH \quad (p \text{ постоянно}). \quad (5.3.3)$$

Эти выражения можно еще более упростить введением двух новых термодинамических функций. Они называются *функцией Гельмгольца* и *функцией Гиббса* (или *свободной энергией*) и определяются следующим образом:

$$\text{функция Гельмгольца: } A = U - TS, \quad (5.3.4)$$

$$\text{функция Гиббса: } G = H - TS. \quad (5.3.5)$$

Все символы относятся к *системе*.

Чтобы увидеть, как G и A упрощают уравнения (5.3.2) и (5.3.3), рассмотрим, что произойдет с ними при изменении состояния системы при постоянной температуре:

$$dA = dU - TdS \quad (T \text{ постоянна}),$$

$$dG = dH - TdS \quad (T \text{ постоянна}).$$

Теперь введем $TdS \geq dU$ (при постоянном V) в первое и $TdS \geq dH$ (при постоянном p) во второе выражения. Тогда

$$dA \leq 0 \quad (V \text{ и } T \text{ постоянны}), \quad (5.3.6)$$

$$dG \leq 0 \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (5.3.7)$$

Эти неравенства представляют собой наиболее важные выводы из термодинамики для химии. Они будут обсуждаться в последующих разделах.

Некоторые замечания о функции Гельмгольца. Когда система изменяется при постоянных объеме и температуре, уравнение (5.3.6) определяет, может ли это изменение происходить спонтанно. Спонтанно может происходить изменение, приводящее к уменьшению A . Система имеет тенденцию естественно переходить в состояние с более низким A , и критерием равновесия является $(dA)_{T,V} = 0$.

Иногда выражение $dA = dU - TdS$ интерпретируется следующим образом. Отрицательной величине dA будет способствовать отрицательная величина dU и положительная величина TdS . Отсюда предполагается, что тенденцию A к уменьшению можно приписать

тенденции системы к приобретению более низкой величины U и более высокой величины S . Иными словами, система имеет естественную тенденцию переходить в состояние с более низкой внутренней энергией и более высокой энтропией.

Такая аргументация неверно интерпретирует ситуацию (несмотря на то, что это может служить правилом для запоминания выражения для A). Дело в том, что *основанием для уменьшения A является только тенденция перехода в состояние с большей энтропией*. Система спонтанно переходит в одно или другое состояние лишь потому, что это соответствует увеличению энтропии вселенной, а не потому, что один компонент переходит в состояние с более низкой энергией. Форма выражения для dA производит впечатление, что предпочтительны состояния с более низкой энергией, но это впечатление ошибочно. ΔS — это изменение энтропии системы, а $-\Delta U/T$ — изменение энтропии окружения; суммарная энтропия стремится к максимуму.

Оказывается, что A несет больший смысл, чем просто символ. Если мы знаем величину ΔA для какого-то изменения, то можем также определить максимальное количество работы, которое система может совершить. Это является причиной, почему A иногда называют *функцией максимальной работы* или *функцией работы* (по-немецки работа — *Arbeit*, отсюда символ A).

Рассмотрим изотермическую, обратимо изменяющуюся систему и выясним максимальную работу. Согласно первому закону термодинамики, $dU = dq_{\text{обр}} + dw_{\text{обр}}$, откуда подстановкой в выражение для dA получаем

$$dA = dU - TdS = dq_{\text{обр}} - TdS + dw_{\text{обр}}.$$

Поскольку изменение происходит обратимо, $TdS = dq_{\text{обр}}$. Поэтому

$$dA = dw_{\text{обр}} \quad (T \text{ постоянна}). \quad (5.3.8)_r$$

Следовательно, если мы знаем dA для процесса, мы знаем также максимальное количество работы, которое может произвести система ($-w_{\text{обр}} = -\Delta A$).

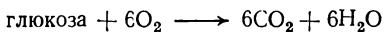
В некоторых случаях не все изменение внутренней энергии системы может быть получено в виде работы, а в других случаях можно получить количество работы, превышающее это изменение. Это можно показать следующим путем. Для изотермического процесса между данными начальным и конечным состояниями

$$-w_{\text{обр}} = -\Delta A = -\Delta U + T\Delta S. \quad (5.3.9)_r$$

Если при изменении в системе производится большая энтропия, то максимальное количество работы больше, чем $-\Delta U$ (так как $T\Delta S$ положительно). Объяснение состоит в том, что система не изолирована и поэтому в нее может притекать теплота и служить источником энергии для производства работы, если ΔS (системы) поло-

жительна. В то же время если ΔS отрицательна, то теплота должна выделяться из системы, чтобы привести к общему увеличению энтропии вселенной, и поэтому не все изменение внутренней энергии может перейти в работу, и $-w_{\text{обр}} < -\Delta U$.

Пример (вопрос 11). При окислении глюкозы до двуокси углерода и воды по реакции



калориметрические измерения дают $\Delta U_m = -2810$ кДж/моль и $\Delta S_m = 182,4$ Дж/(К·моль). Какая часть этого изменения энергии может быть получена в виде теплоты и какая — в виде работы?

Метод. Все изменение энергии может быть получено в виде теплоты, если образец сжигался в закрытом контейнере. Количество энергии, которое может перейти в работу, дается выражением $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$.

Ответ. Количество теплоты $q_v = \Delta U_m = -2810$ кДж/моль. Количество работы определяется как

$$\Delta A = (-2810 \text{ кДж/моль}) - (298 \text{ К}) \times [182,4 \text{ Дж/(К·моль)}] = -2864 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, обратимое медленное окисление глюкозы может быть использовано для получения 2864 кДж работы.

Комментарий. Полученная работа больше, чем изменение внутренней энергии, так как благоприятное изменение энтропии окисления (частично вследствие образования большого числа небольших молекул из одной большой) может обеспечить приток теплоты из окружения, а теплота может перейти в работу.

Некоторые замечания о функции Гиббса. В химии функция Гиббса применяется чаще, чем функция Гельмгольца. Это обусловлено тем, что нас обычно больше интересуют условия равновесия и направление химического изменения, когда система находится при постоянном давлении, а не при постоянном объеме.

Когда мы хотим узнать, пойдет ли реакция в данном направлении (при постоянных давлении и температуре), мы должны определить ΔG для реакции

начальное состояние (реагенты) \longrightarrow конечное состояние (продукты),

$$\Delta G = G_{\text{продукты}} - G_{\text{реагенты}}.$$

Если ΔG отрицательна, то реакция имеет естественную тенденцию происходить спонтанно в направлении от реагентов к продуктам. Если ΔG положительна, то реакция, записанная выше, не будет происходить самопроизвольно, но обратная реакция будет спонтанной.

Реакции интерпретируются как тенденция к уменьшению наклона функции Гиббса с минимумом при достижении равновесия, что аналогично функции Гельмгольца. В этом случае кажущейся движущей силой реакции является тенденция к понижению энтальпии и повышению энтропии. Однако действительная интерпретация заключается в стремлении энтропии вселенной к максимуму,

который можно достигнуть, максимизируя сумму энтропий системы и окружающей среды путем «перекачивания» энтальпии в последнюю.

Иллюстрацией важности функции Гиббса в определении направления спонтанного химического изменения является существование эндотермических реакций (стр. 118). В этих реакциях $\Delta H > 0$, т. е. оказывается, что система спонтанно поднимается до состояния с более высокой энтальпией. Например, при растворении в воде хлористого аммония при 25°C $\Delta H_{s,m} = +34,7$ кДж/моль, однако растворение происходит спонтанно. Изменение энтропии при растворении $\Delta S_m = +167,1$ Дж/(К·моль), т. е. оно большое, поскольку упорядоченная решетка хлористого аммония рассыпается в растворителе, а большой ион аммония сольватруется не сильно (так что жидкий растворитель остается разупорядоченным). Изменение функции Гиббса равно

$$\begin{aligned}\Delta G_{s,m} &= 34,7 \text{ кДж/моль} - (298 \text{ К}) \times [167,1 \text{ Дж/(К·моль)}] = \\ &= -15,1 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Оно отрицательно, и, следовательно, растворение происходит спонтанно. Эндотермичность реакций связана с тем, что $T\Delta S$ положительна и больше ΔH . Такие реакции идут из-за большого увеличения энтропии системы, которое превышает отрицательное изменение энтропии окружающей среды ($\Delta S^{\text{окр}} = -\Delta H/T$).

Для ΔG можно найти интерпретацию, аналогичную интерпретации ΔA как максимальной работы. При обратимом изменении dH можно заменить на $dq_{\text{обр}} + dw_{\text{обр}} + d(pV)$. Поэтому при постоянной температуре

$$dG = dq_{\text{обр}} + dw_{\text{обр}} + Vdp + pdV - TdS = dw_{\text{обр}} + Vdp + pdV.$$

Здесь $dw_{\text{обр}}$ — максимальная работа системы, и она включает работу расширения ($-pdV$) и, вероятно, некоторые другие виды работы (например, работу передвижения электронов по цепи). Заменяя $dw_{\text{обр}}$ на $-pdV + dw_{e,\text{max}}$ (где p — давление, оказываемое системой, так как изменение происходит обратимо) и налагая условие постоянства давления ($dp = 0$), из последнего уравнения получаем

$$dG = dw_{e,\text{max}} \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (5.3.10)$$

Это означает, что при постоянных давлении и температуре изменение функции Гиббса для данного процесса соответствует максимальной работе, которую можно получить от системы, отличающейся от работы расширения ($-w_{e,\text{max}} = -\Delta G$). Эта дополнительная работа называется *полезной работой*.

Пример (вопрос 12). Животные функционируют в условиях постоянного давления (за исключением подводных организмов), и многие процессы, поддерживающие жизнь, являются электрическими (в широком смысле). Какое количество

энергии, поддерживающей нервную и мышечную электрическую активность, может дать 1 моль глюкозы?

Метод. Количество работы, отличающейся от pV -работы, определяется из ΔG для реакции горения. Из опыта $\Delta H = -2808$ кДж/моль, $\Delta S = 182,4$ Дж/(К·моль); используем выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

$$\begin{aligned} \text{Ответ. } \Delta G &= (-2808 \text{ кДж/моль}) - (298 \text{ К}) \times [182,4 \text{ Дж/(К·моль)}] = \\ &= -2862 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, усвоение 1 моля (180,2 г) глюкозы может произвести 2862 кДж работы, отличающейся от pV .

Комментарий. Чтобы подняться по вертикали на 3 м, человеку весом в 70 кг нужно произвести 21 кДж работы; для этого ему необходимо по крайней мере 0,13 г глюкозы (а практически значительно больше, если он не движется бесконечно медленно).

5.4. Числовая оценка энтропии и функции Гиббса

Энтропия системы при температуре T может быть связана с ее энтропией при абсолютном нуле путем определения зависимости теплоемкости C_p от температуры и расчета интеграла в уравнении (5.2.1). При некоторых температурах между 0 и T вещество может изменить свое фазовое состояние в этом процессе и поглотить теплоту. Следовательно, для определения $S(T)$ необходимо учесть энтропию каждого фазового перехода. Например, если вещество плавится при $T_{\text{пл}}$ и кипит при $T_{\text{кип}}$, то его энтропия при некоторой температуре, превышающей $T_{\text{кип}}$, будет

$$\begin{aligned} S(T) &= S(0) + \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_p^{\text{тв}}/T) dT + \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} + \\ &+ \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} (C_p^{\text{ж}}/T) dT + \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T (C_p^{\text{газ}}/T) dT. \end{aligned}$$

Это выражение иллюстрируется на рис. 5.6. В гл. 4 объяснено, как измерить C_p и ΔH , поэтому можно провести численное интегрирование.

Одна из проблем, возникающих при таком подходе,— это трудность измерения теплоемкости вблизи абсолютного нуля. Обычно ее измеряют по возможности при более низкой температуре и затем экстраполируют. Имеются хорошие теоретические основания для предположения, что при небольших T теплоемкость пропорциональна T^3 ; это является основой для экстраполяции Дебая (см. часть 2). В этом методе теплоемкость C_p измеряется до некоторой низкой температуры, а затем строится кривая вида aT^3 , на которую укладывается это значение C_p . Из кривой определяется вели-

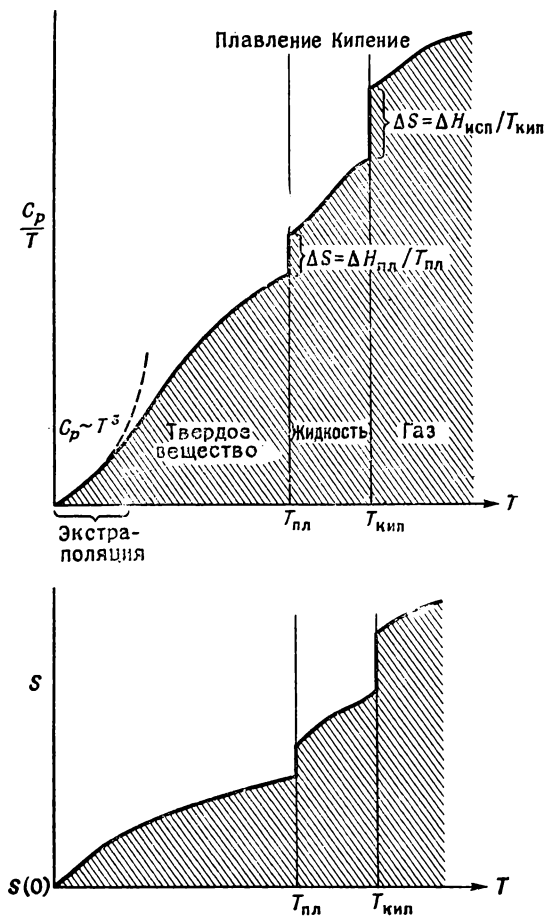


Рис. 5.6. Метод расчета энтропии из данных по теплоемкостям.

чина a , причем предполагается, что выражение $C_p = aT^3$ применимо до абсолютного нуля. Затем энтропия определяется интегрированием.

Пример (вопрос 13). По третьему закону термодинамики энтропия газообразного азота при 298,15 К и 1 атм была рассчитана из следующих данных:

	ΔS_m , Дж/(К·моль)
T^3 -Экстраполяция, 0—10 К	1,92
Графическое интегрирование [уравнение (5.2.1)]	25,25
Фазовый переход при 35,61 К	6,43
Графическое интегрирование [уравнение (5.2.1)]	23,38
Фазовый переход: плавление при 63,14 К	11,42
Графическое интегрирование [уравнение (5.2.1)]	11,41

Фазовый переход: испарение при 77,32 К	72,13
Поведение идеального газа [уравнение (5.2.2)] в интервале 77,32—298,15 К	39,20
Поправка на неидеальность	0,92
Общее изменение энтропии:	
	192,06

Приняв энтропию при абсолютном нуле равной нулю, мы получаем стандартную энтропию, определяемую третьим законом (см. ниже) для газообразного азота, которая равна $S_m^\circ(298\text{ K}) = 192,06\text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$.

Вторым важным моментом является величина $S(0)$. При абсолютном нуле вся способная иссякнуть энергия уже иссякла. В случае совершенного кристалла при абсолютном нуле все атомы находятся в регулярном однородном окружении, и можно предположить, что вследствие отсутствия разупорядоченности и теплового хаоса энтропия в каждом случае будет одинакова. Это размышление приводит к *третьему закону термодинамики*:

при абсолютном нуле все совершенные кристаллы имеют одинаковую энтропию.

Экспериментальные доказательства третьего закона термодинамики получают главным образом при измерении теплоемкости при очень низких температурах. Например, можно измерить энтропию перехода *моноклинная сера* \rightarrow *ромбическая сера* при соответствующей температуре и затем, если известны значения C_p для обоих аллотропов, с помощью уравнения (5.2.1) можно получить энтропию перехода при абсолютном нуле:

$$S_{\text{моноклин}}(T_t) - S_{\text{ромбич}}(T_t) = S_{\text{моноклин}}(0\text{ K}) - S_{\text{ромбич}}(0\text{ K}) + \int_{0\text{ K}}^{T_t} \left\{ \frac{C_p^{\text{моноклин}}(T) - C_p^{\text{ромбич}}(T)}{T} \right\} dT.$$

В этом случае (и во многих других) теплоемкости известны, и в пределах экспериментальной ошибки найдено, что разность $S_{\text{моноклин}}(0\text{ K}) - S_{\text{ромбич}}(0\text{ K})$ стремится к нулю. Иными словами, энтропии этих двух совершенных кристаллических форм одинаковы при абсолютном нуле. Наиболее удобно принять, что при этой температуре сами энтропии равны нулю, т. е. $S(0) = 0$, что соответствует предположению о полном отсутствии неупорядоченности в состоянии совершенного кристалла при абсолютном нуле. Если принять, что $S(0) = 0$, то полученные значения $S(T)$ называются *абсолютной энтропией вещества*. Если вещество берется в стандартном состоянии при этой температуре, то абсолютная энтропия обозначается как $S^\circ(T)$. Некоторые значения $S^\circ(T)$ при 25°C приведены в табл. 5.2.

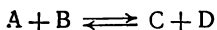
Таблица 5.2

Абсолютная энтропия при 25 °С, S_m° [в Дж/(К·моль)]

Твердые вещества		Жидкости		Газы	
Ag	42,68	Hg	76,02	H ₂	130,6
C(графит)	5,77	Br ₂	152,3	N ₂	192,1
C(алмаз)	2,44			O ₂	205,1
Cu	33,4			Cl ₂	223,0
Zn	41,6	H ₂ O	70,00		
I ₂	116,2			CO ₂	213,7
S(ромбич.)	31,9	HNO ₃	155,6	HCl	186,8
				H ₂ S	205,6
AgCl	96,2	C ₂ H ₅ OH	161,0	NH ₃	192,5
AgBr	104,6	CH ₃ OH	126,7	CH ₄	186,1
CuSO ₄ ·5H ₂ O	305,4	C ₆ H ₆	49,03	C ₂ H ₆	229,4
HgCl ₂	144	CH ₃ COOH	159,8	CH ₃ CHO	265,7
Сахароза	360,2	C ₆ H ₁₂	298,2		

Краткое рассмотрение табл. 5.2 позволяет познакомиться с численными значениями энтропии, а также показывает, как изменяется S° при переходе от одного вещества к другому. Отметим, например, что стандартные энтропии газов (за исключением водорода) почти все одинаковы и обычно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности. Это хорошо согласуется с точкой зрения, что газы более неупорядоченны, чем жидкости или твердые вещества. Отметим низкую величину энтропии воды по сравнению с бромом (это согласуется с тем, что вода в определенной степени сохраняет льдообразную структуру из-за водородных связей), а также исключительно низкую энтропию алмаза и высокое значение энтропии для значительно более сложного твердого вещества — гидратированного сульфата меди.

Если известна абсолютная энтропия вещества, то рассчитать изменение энтропии в химической реакции довольно просто. Например, для реакции



изменение стандартной энтропии составляет

$$\Delta S^\circ = S^\circ(C) + S^\circ(D) - S^\circ(A) - S^\circ(B).$$

Эта величина относится к случаю, когда все компоненты находятся в стандартных состояниях при некоторой заданной температуре (обычно 298,15 К).

5.5. Другие формулировки второго закона термодинамики

Второй закон термодинамики кратко суммирует естественную тенденцию спонтанного процесса развиваться в направлении состояний с большим рассеянием энергии. Есть несколько альтернативных формулировок этого закона. Они более непосредственно отражают его значение для рассмотрения эффективности тепловых машин, в частности паровых машин. Например, одна из формулировок такова:

1. *Теплота не может переходить спонтанно от холодного к более горячему телу.*

Это утверждение является составной частью нашей общей формулировки закона (см. пример на стр. 154). Другая формулировка:

2. *Теплота, полученная от горячего источника, не может быть полностью переведена в работу.*

Согласно этому утверждению, для того чтобы обратить тепловую энергию в работу, нужно превратить беспорядочное движение в упорядоченное. Этого можно достигнуть, если суметь сделать тепловой поток направленным, но, чтобы сделать это, помимо горячего источника необходим также холодный поглотитель теплоты. Формальный вывод этих результатов дан в следующей главе.

Литература

- Bent H. A., The second law, Oxford University Press, New York, 1965.
 Fast J. D., Entropy, McGraw-Hill, New York, 1963.
 Wilks J., The third law of thermodynamics, Clarendon Press, Oxford, 1961.
 Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, revised by Pitzer K. S. and Brewer L., McGraw-Hill, New York, 1961.
 Zemansky M. W., Heat and thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1957.
 Nash L. K., Bibliography of thermodynamics; J. Chem. Educ., 42, 64 (1965).

Задачи

5.1. Найдите вероятность того, что молекулы газа будут находиться в одной половине контейнера, который содержит: а) 4 молекулы, б) 10 молекул и в) 6×10^{23} молекул.

5.2. Мы видели, что изменение энтропии $dS = dq_{\text{обр}}/T$ — это отношение разупорядочивающего влияния к мере уже существующей неупорядоченности. Важно численно оценить влияние некоторых параметров на энтропию, и несколько следующих задач будут посвящены этому. В качестве первого примера найдите изменение энтропии 100 г воды при обратимом переносе 25 кДж теплоты при а) 0 °C и б) 100 °C.

5.3. Брусек меди массой 500 г первоначально находился при 20 °C в тепловом контакте с электрическим нагревателем, имеющим сопротивление 1000 Ом и пренебрежимо малую массу. В течение 15 с пропускали электрический ток в 1 А. Как изменилась энтропия меди? Примите, что $C_{p,m} = 24,4$ Дж/(К·моль) во всем интервале температур.

- 5.4. Тот же медный брусок помещен в пары воды, температура которых 20°C . Каково изменение энтропии: а) металла и б) воды, происходящее при пропускании через сопротивление того же количества электричества, что и в предыдущей задаче?
- 5.5. Найдите молярную энтропию неона при 500 K , если его энтропия при 298 K равна $146,22\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$. Примите, что объем постоянен.
- 5.6. Энтропия аммиака при 298 K равна $192,5\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$. Мы уже видели, что его теплоемкость изменяется по закону $C_{p,m} = a + bT + c/T^2$ (коэффициенты приведены в табл. 4.3). Какова энтропия аммиака при а) 100°C и б) 500°C ?
- 5.7. Как изменится энтропия, если 50 г горячей воды (80°C) вылить в 100 г холодной воды (10°C) в изолированном сосуде? Возьмите $C_{p,m} = 75,5\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$.
- 5.8. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г воды при 0°C к 200 г воды при 90°C в изолированном сосуде.
- 5.9. При расчете изменений энтропии необходимо тщательно учитывать фазовые переходы. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда при 0°C к 200 г воды при 90°C в изолированном сосуде.
- 5.10. Рассчитайте изменение энтропии в системе, в окружающей среде и во вселенной, происходящее при удвоении объема 14 г газообразного азота при комнатной температуре при а) изотермическом обратимом расширении, б) изотермическом необратимом расширении и в) адиабатическом обратимом расширении.
- 5.11. Рассчитайте разности молярных энтропий: а) между жидкой водой при -5°C и льдом при -5°C , б) между жидкой водой и ее парами при 95°C и давлении 1 атм . Проследите различие между разностями энтропий системы и разностями энтропий вселенной и обсудите спонтанность фазовых переходов при этих температурах. [Разность теплоемкостей при плавлении $37,3\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$, при испарении $41,9\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$.]
- 5.12. Мы видели, что функция Гиббса концентрирует внимание на системе и автоматически охватывает изменение энтропии окружающей среды. Рассчитайте разность функций Гиббса между водой и льдом при -5°C и между водой и ее парами при 95°C и посмотрите, каким образом в ΔG входит информация из предыдущей задачи.
- 5.13. Рассчитайте изменение энтропии, происходящее при испарении 1 моля а) воды и б) бензола при их температурах кипения и давлении 1 атм . Каково изменение энтропии: 1) системы, 2) окружения и 3) вселенной?
- 5.14. Предположим теперь, что испаряющиеся вода и бензол в предыдущей задаче сжаты до половины их объема и *одновременно* нагреты, так что абсолютная температура в два раза превышает абсолютную температуру, при которой они обычно кипят. Как изменится энтропия? [$C_{v,m} = 25,3\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ для паров воды и $C_{v,m} = 130\text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ для паров бензола.]
- 5.15. Одним из удобств, получаемым при введении функций Гельмгольца и Гиббса, является то, что можно очень легко определить максимальное количество работы, получаемое из любого процесса. В качестве примера рассчитайте: а) максимальное количество работы и б) максимальное количество работы, отличающейся от pV , которое можно получить при замораживании переохлажденной до -5°C воды при атмосферном давлении. Каковы соответствующие величины при давлении 100 атм ?
- 5.16. В части 3 мы увидим, что *топливные элементы* предназначены для извлечения электрической работы непосредственно из реакции легкодоступного топлива. Уже на данной стадии изучения мы можем произвести термодинамическую оценку максимального количества электрической работы, которое можно получить из различных реакций. Метан и кислород легкодоступны, и функция Гиббса для реакции $\text{CH}_4(\text{газ}) + 2\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ равна $-802,8\text{ кДж}/\text{моль}$. Какое максимальное количество работы и максимальное количество электрической работы можно получить из этой реакции?
- 5.17. Чтобы применять энтропию и функцию Гиббса, нужно уметь измерять их величины. В последующих главах будет описан ряд методов измерения этих ве-

личин, но некоторые из них были включены в данную главу и могут быть здесь проиллюстрированы. В приведенной ниже таблице дана теплоемкость свинца в некотором интервале температур. Какова абсолютная энтропия свинца при а) 0 °C и б) 25 °C?

$T, \text{ K}$	10	15	20	25	30	50
$C_{p, m}, \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$	2,8	7,0	10,8	14,1	16,5	21,4
$T, \text{ K}$	70	100	150	200	250	298
$C_{p, m}, \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$	23,3	24,5	25,3	25,8	26,2	26,6

5.18. При термохимическом исследовании азота были получены следующие данные для теплоемкости:

$$\int_0^{T_t} (C_{p, m}/T) dT = 27,2 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)};$$

$$\int_{T_t}^{T_{\text{пл}}} (C_{p, m}/T) dT = 23,4 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)};$$

$$\int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} (C_{p, m}/T) dT = 11,4 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}; \quad T_t = 35,61 \text{ K};$$

при этом энтальпия перехода была равна 0,229 кДж/моль, $T_{\text{пл}}=63,14 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пл}, m}=0,721 \text{ кДж/моль}$; $T_{\text{кип}}=77,32 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{исп}, m}=5,58 \text{ кДж/моль}$. Какова абсолютная энтропия газообразного азота в его точке кипения?

5.19. Но справедлив ли третий закон термодинамики? Один из способов проверить это состоит в том, чтобы выяснить, имеют ли две формы серы — ромбическая и моноклинная — одинаковую энтропию при абсолютном нуле. Исследуйте справедливость закона на основе следующих данных. Температура перехода для взаимопревращения аллотропов равна 368,5 K, а энтальпия перехода составляет 401,7 Дж/моль. Интегрирование данных по теплоемкости от 0 до 368,5 K дает $S_m^\circ(368,5 \text{ K}) - S_m^\circ = 36,86 \pm 0,20 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$ для ромбической и $37,82 \pm 0,40 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$ для моноклинной серы.

5.20. Мы столкнулись с особой последовательностью изменений, называемой *циклом*. Одним из важных примеров цикла, который широко использовался в классической термодинамике и сейчас еще играет центральную роль при объяснении эффективности тепловых машин и рефрижераторов, является так называемый *цикл Карно*. Сейчас мы располагаем достаточным количеством материала, чтобы построить этот цикл и использовать его для иллюстрации некоторых замечаний, сделанных в тексте. В начальном состоянии идеальной газ имеет давление, объем, температуру соответственно p_i, V_i, T_i . Первая стадия цикла включает обратимое изотермическое расширение до p', V', T_i . Следующая стадия — обратимое адиабатическое расширение до p'', V'', T_c . Третья стадия — изотермическое обратимое сжатие до p''', V''', T_c , а четвертая, конечная, стадия — адиабатическое обратимое сжатие до начального состояния p_i, V_i, T_i . Рассчитайте для каждой стадии цикла: а) проделанную работу, б) поглощенную теплоту, в) изменение энтропии и г) изменение внутренней энергии. Подтвердите, что для законченного цикла ΔS и ΔU равны нулю, но q и w отличаются от нуля.

- 5.21. Чтобы продемонстрировать, что общее соотношение $\oint dq/T \leq 0$ выполняется в особом случае, повторите расчет q/T (см. предыдущую задачу), но стадию изотермического обратимого расширения замените на необратимое изотермическое расширение против давления p' .
- 5.22. Несколько расширьте предыдущую задачу и рассчитайте разность энтропий между состояниями p', V', T_h и p, V, T_h . Покажите, что неравенство Клаузиуса [уравнение (5.1.6)] справедливо.
- 5.23. Коэффициент полезного действия (к. п. д.) тепловой машины определяется как отношение произведенной работы к поглощенной теплоте: $\epsilon = -w/q_{\text{погл.}}$. Покажите, что эффективность машины, работающей по идеальному циклу Карно, определяется только T_h и T_c через соотношение $\epsilon_0 = (T_h - T_c)/T_h$. На самом деле такое соотношение применимо ко многим рабочим веществам, а не только для идеального газа и является максимальной термодинамической эффективностью тепловой машины. Это положение развивается в гл. 7.
- 5.24. Найдите термодинамический к. п. д. примитивной паровой машины, работающей на паре при 100°C , который охлаждается до 60°C . Современная паровая турбина работает на паре при 300°C , который охлаждается до 80°C . Каков ее к. п. д.?
- 5.25. Используя данные предыдущей задачи, рассчитайте минимальное количество нефти, которое нужно сжечь, чтобы поднять массу в 1000 кг на 50 м . Примите содержание работы в топливе равным $4,3 \cdot 10^4\text{ кДж/кг}$ и пренебрегите потерями. Тепловая машина работает с к. п. д. меньшим, чем термодинамический, но термодинамика по крайней мере указывает на максимальный к. п. д. данного механизма и, кроме того, дает возможность решить, каким путем улучшить к. п. д.
- 5.26. Для данного двигателя внутреннего сгорания к. п. д. не известен, но известно, что его величина связана с термодинамикой, а не с технологическими недостатками. Возьмите в качестве топлива октан, имеющий энтальпию сгорания -5512 кДж/моль , и используйте 1 галлон ($\sim 3,03\text{ кг}$) октана. Затем определите к. п. д., исходя из положения, что двигатель имеет рабочую температуру цилиндра 2000°C , а температуру на выходе 800°C . Какова максимальная высота, на которую может подняться автомобиль весом 2500 фунтов на 1 галлоне топлива (всеми видами трения пренебречь)?
- 5.27. Цикл Карно можно представить в виде pV -индикаторной диаграммы (гл. 2). Нарисуйте индикаторную диаграмму, показывающую последовательность изотерм и адиабат, описанную в задаче 5.20. Покажите, что тот же цикл можно изобразить значительно проще, если pV -диаграмму заменить на диаграмму в координатах температура — энтропия.
- 5.28. Образец идеальной резины (внутренняя энергия которой не зависит от объема, как в случае идеального газа) сжат до 80% его начального объема. Каково молярное изменение энтропии? Является ли сжатие или растяжение этого куска резины спонтанным процессом?
- 5.29. Два равных бруска одного и того же металла (один при температуре T_h , а другой при T_c) были приведены в контакт и достигли термического равновесия. Предположив, что теплоемкость во всем температурном интервале постоянна и равна $24,4\text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$, рассчитайте изменение энтропии. Рассчитайте эту величину для случая 500 -граммовых брусков меди при $T_h = 500\text{ К}$ и $T_c = 250\text{ К}$.
- 5.30. Энтальпия фазового перехода графит \rightarrow алмаз равна $+1,90\text{ кДж/моль}$. Какова энтропия фазового перехода при температуре перехода? Соответствует ли она вашей точке зрения на различную кристаллическую структуру графита и алмаза?
- 5.31. Твердый хлорид водорода претерпевает фазовый переход при $98,36\text{ К}$, при этом энтальпия изменяется на $1,19\text{ кДж/моль}$. Рассчитайте молярную энтропию перехода. Этот образец приведен в контакт с бруском меди при термической изоляции от окружающей среды. Каково изменение энтропии меди при фазовом переходе и каково изменение энтропии вселенной?

5.32. Используйте абсолютные энтропии (табл. 5.2 и 12.2) для определения изменений энтропии в следующих реакциях при 298 К:

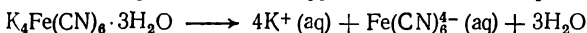
- (а) $\text{Hg (ж.)} + \text{Cl}_2 \text{ (газ)} \longrightarrow \text{HgCl}_2 \text{ (тв.)}$,
 (б) $\text{Zn (тв.)} + \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} \longrightarrow \text{Cu (тв.)} + \text{ZnSO}_4 \text{ (aq)}$,
 (в) сахароза + $12\text{O}_2 \text{ (газ)} \longrightarrow 12\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O (ж.)}$.

5.33. Из данных предыдущей задачи и значений энтальпий из табл. 4.1 найдите функции Гиббса для приведенных реакций.

5.34. В последующих главах мы встретимся с некоторыми методами определения функции Гиббса, но уже сейчас легко сделать заключение о спонтанности химических реакций, если использовать информацию, содержащуюся в табл. 4.1, 5.2 и 4.2. В качестве примера такого типа вычислений определите ΔS_m° , ΔH_m° и ΔG_m° для приведенных ниже реакций при 298 К и установите, являются ли они спонтанными в прямом и обратном направлениях:

- (а) $\text{H}_2 \text{ (газ)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (газ)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (ж.)}$,
 (б) $3\text{H}_2 \text{ (газ)} + \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (ж.)} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (ж.)}$,
 (в) $\text{CH}_3\text{CHO (газ)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (газ)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH (ж.)}$.

5.35. Стандартная мольная функция Гиббса для реакции



равна 26,120 кДж/моль (*Malcolm I. R., Staveley L. A. K., Worswick R. D., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 1532*). Энтальпия растворения тригидрата равна 55,000 кДж/моль. Найдите энтропию раствора при 298,15 К и, используя данные табл. 12.2, определите величину стандартной мольной энтропии ферроцианидного иона в водном растворе.

5.36. Автора статьи, цитированной в предыдущей задаче, измерили также теплоемкость (C_p) безводного ферроцианида [гексацианоферрата(II)] калия в широком температурном интервале и получили следующие значения:

$T, \text{ К}$	10	20	30	40	50	60	70
$C_{p, m}, \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	2,09	14,43	36,44	62,55	87,03	111,0	131,4
$T, \text{ К}$	80	90	100	110	120	130	140
$C_{p, m}, \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	149,4	165,3	179,6	192,8	205,0	216,5	227,3
$T, \text{ К}$	150	160	170	180	190	200	
$C_{p, m}, \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	237,6	247,3	256,5	265,1	273,0	280,3	

Какова энтропия соли при этих температурах?

5.37. Интегрируя данные предыдущей задачи, найдите энтальпию соли относительно ее энтальпии при абсолютном нуле, т. е. определите $H_m(T) - H_m(0 \text{ К})$. В гл. 9 мы встретимся с *функцией свободной энергии*, которая является просто функцией вида $[G_m(T) - H_m(0\text{К})]/T$. Эта функция изменяется медленнее, чем сама $G(T)$, и поэтому она используется для записи функции Гиббса вещества при разных температурах. Рассчитайте $G_m(T) - G_m(0\text{К})$ и найдите функцию свободной энергии для безводного ферроцианида калия, используя данные предыдущей задачи; затем постройте графики зависимости обеих функций от температуры.

5.38. 1,3,5-Трихлор-2,4,6-трифторбензол является интермедиатом при превращении гексахлорбензола в гексафторбензол. Его термодинамические свойства изучались путем измерения теплоемкости в широком температурном интервале

(Andon R. L., Martin J. F., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 871). Некоторые результаты приведены ниже:

T , К	14,14	16,33	20,03	31,15	44,08	64,81
$C_{p,m}$, Дж/(К·моль)	9,492	12,70	18,18	32,54	46,86	66,36
T , К	100,90	140,86	183,59	225,10	262,99	298,06
$C_{p,m}$, Дж/(К·моль)	95,05	121,3	144,4	163,7	180,2	196,4

Найдите абсолютную энтропию, мольную энтальпию и функцию свободной энергии при 298 К.

6 Второй закон термодинамики.

Разработка концепций

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Сформулировать, как изменяется внутренняя энергия при изменении энтропии и объема [уравнение (6.1.1)].

2. Вывести *соотношения Максвелла* между термодинамическими переменными и использовать их для вывода *термодинамического уравнения состояния* (стр. 173).

3. Показать математически, как функция Гиббса зависит от давления и температуры [уравнения (6.2.1) — (6.2.3)].

4. Вывести и применить *уравнение Гиббса — Гельмгольца* [уравнение (6.2.4)].

5. Сформулировать, как изменяется функция Гиббса для твердых веществ и жидкостей при изменении давления [уравнение (6.2.9)].

6. Вывести выражение для зависимости функции Гиббса и химического потенциала идеального газа от давления [уравнения (6.2.10) и (6.2.11)].

7. Определить *летучесть* газа (стр. 180) и соотнести ее с давлением газа [уравнение (6.2.13)].

8. Определить *стандартное состояние* реального газа (стр. 185).

9. Сформулировать, как изменяется функция Гиббса с изменением состава системы (стр. 188).

Введение

Главная цель этой главы состоит в том, чтобы получить зависимость функции Гиббса от температуры, давления и состава смеси. Наиболее важными являются уравнение (6.2.4) для температурной зависимости G , уравнение (6.2.10) для зависимости от давления и уравнение (6.3.6) для зависимости от состава. В данной главе вводится также важная концепция *химического потенциала*, на котором основано последующее применение термодинамики.

6.1. Объединение первого и второго законов термодинамики

Первый закон можно записать так:

$$dU = dq + dw.$$

Если изменение осуществляется обратимо, то при отсутствии любого другого вида работы, кроме pV -работы, $dW_{\text{обр}}$ можно заме-

нить на $-pV$, а $dq_{\text{обр}}$ — на TdS . Отсюда

$$dU_{\text{обр}} = TdS - pdV.$$

Введением энтропии в выражение для первого закона мы объединяем оба закона.

Последнее уравнение применимо к обратимым изменениям. Но dU — это точный дифференциал и не зависит от пути. Поэтому $dU_{\text{обр}} = dU_{\text{необр}}$. Следовательно, это уравнение справедливо также для dU с индексом «необр.», т. е. оно применимо безотносительно к тому, обратимо или необратимо осуществляется изменение, и, следовательно, для любого изменения

$$dU = TdS - pdV. \quad (6.1.1)$$

Это уравнение мы называем *главным уравнением* (the master equation).

Тот факт, что это важное уравнение применимо как к обратимым, так и к необратимым изменениям, на первый взгляд вызывает недоумение. Ситуация проясняется, если представить себе, что только в случае обратимого изменения TdS можно отождествить с dq , а $-pdV$ с $d\omega$. Когда изменение необратимо, TdS превышает dq (неравенство Клаузиуса, стр. 149), а pdV превышает $d\omega$. Однако сумма dq и $d\omega$ равна сумме TdS и $-pdV$: так должно быть, потому что U — функция состояния.

Существуют два пути использования главного уравнения, причем в обоих используется тот факт, что dU — точный дифференциал, который можно преобразовать методом, описанным в гл. 3 (см. подразд. 3.1.A).

Один из путей использования главного уравнения. Уравнение (6.1.1) показывает, что с изменением S и V функция U изменяется по простому закону ($dU \sim dS$ и $dU \sim dV$). Отсюда следует, что наибольший смысл заключается в представлении U в виде функции S и V . Это записывается символом $U(S, V)$. Мы имеем право вместо такой записи представить U как функцию S и p или T и V или как функцию какой-либо другой пары переменных, поскольку все эти параметры взаимопревращаемы; однако можно считать, что наиболее приемлем выбор $U(S, V)$, так как при этом главное уравнение выглядит относительно просто.

Математическим следствием зависимости U от S и V является то, что dU можно связать с изменением S и V соотношением

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV. \quad (6.1.2)$$

Это выражение можно уподобить термодинамическому выражению (6.1.1). Таким образом,

$$(\partial U / \partial S)_V = T, \quad (6.1.3)$$

$$-(\partial U / \partial V)_S = p. \quad (6.1.4)$$

Оба эти выражения, и особенно первое, примечательны. Первое дает возможность выражать температуру только через термодинамические функции. Это соотношение показывает, что при постоянном объеме отношение изменения энергии (первый закон термодинамики) к соответствующему изменению энтропии (второй закон термодинамики) равно температуре системы независимо от ее природы или состава.

Коэффициент $(\partial U/\partial V)_T$ играет центральную роль при пользовании первым законом, и на стр. 103 было приведено соотношение $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$, которое было доказано в данной главе. Необходимый коэффициент можно получить из уравнения (6.1.2), используя соотношение № 1 (из подразд. 3.1.A). Разделив на dV и подразумевая постоянную температуру, получаем

$$(\partial U/\partial V)_T = (\partial U/\partial S)_V (\partial S/\partial V)_T + (\partial U/\partial V)_S = T (\partial S/\partial V)_T - p. \quad (6.1.5)$$

Это выражение уже имеет желаемый вид, однако пока мы не можем преобразовать $(\partial S/\partial V)_T$.

Другой путь использования главного уравнения. Поскольку уравнение (6.1.1) есть полный дифференциал, для коэффициентов dS и dV должен получиться ответ «да» (тестовое соотношение № 4 в подразд. 3.1.A). Ответ «да» получится в том случае, если выполняется соотношение

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V. \quad (6.1.6)$$

Таким простым путем получается соотношение между двумя параметрами, которые на первый взгляд, казалось бы, связать нельзя. Только что выведенное уравнение является примером *соотношения Максвелла*. Кроме того, что оно неожиданно, это уравнение не кажется практически интересным. Тем не менее из него следует, что могут существовать и другие подобные соотношения и что коэффициент $(\partial S/\partial V)_T$, введенный выше, по-видимому, можно связать с некоторыми известными величинами. Следовательно, можно использовать тот факт, что H , G и A — функции состояния, и вывести еще три соотношения Максвелла. Каждый вывод можно аргументировать следующим путем: поскольку H , G и A — функции состояния, необходимо найти критерий, который даст ответ «да» при проверке dH , dG и dA с помощью соотношения № 4 в подразд. 3.1.A.

Соотношения Максвелла приведены в подразд. 6.1.A. В следующем разделе мы увидим, как выводится другое такое соотношение, но все соотношения выводить не будем, так как при этом новых принципов не вводится.

6.1.A. Соотношения Максвелла

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V,$$

$$\begin{aligned}(\partial T/\partial p)_S &= (\partial V/\partial S)_p, \\ (\partial p/\partial T)_V &= (\partial S/\partial V)_T, \\ (\partial V/\partial T)_p &= -(\partial S/\partial p)_T.\end{aligned}$$

Одно из соотношений Максвелла используется для превращения $(\partial S/\partial V)_T$ в другой коэффициент:

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V.$$

Подстановкой этого соотношения в уравнение (6.1.5) мы завершаем доказательство соотношения

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p, \quad (6.1.7)$$

которое использовалось в гл. 3. Это уравнение называется *термодинамическим уравнением состояния*, так как оно связывает V , T и p .

Пример (вопрос 1). Покажите термодинамически, что для идеального газа $(\partial U/\partial V)_T = 0$, и рассчитайте величину этого коэффициента для вандерваальсова газа.

Метод. Показать какое-то соотношение термодинамически — это значит основываться целиком на общих термодинамических соотношениях и уравнениях состояния, не привлекая аргументы о молекулярном поведении, например об отсутствии межмолекулярных сил. Уравнение (6.1.7) является термодинамическим, и поэтому мы рассмотрим его в сочетании с уравнениями состояния для идеального и вандерваальсова газов (стр. 49).

Ответ. Для идеального газа $p = nRT/V$, и поэтому $(\partial p/\partial T)_V = nR/V$. Из уравнения (6.1.7):

$$(\partial U/\partial V)_T = nRT/V - p = 0.$$

Для вандерваальсова газа уравнение состояния имеет вид

$$p = nRT/(V - nb) - n^2a/V^2.$$

Поэтому

$$(\partial p/\partial T)_V = nR/(V - nb),$$

и, следовательно,

$$(\partial U/\partial V)_T = nRT/(V - nb) - [nRT/(V - nb) - n^2a/V^2] = n^2a/V^2.$$

Комментарий. Последний результат показывает, что внутренняя энергия вандерваальсова газа возрастает при изотермическом расширении и что этот рост обусловлен параметром a , который связан с силами притяжения между молекулами: при большем объеме притяжение между молекулами меньше. Обратный ход от предполагаемой формы зависимости энергии от объема и числа присутствующих молекул через уравнение (6.1.7) является хорошим путем вывода уравнения состояния.

6.2. Свойства функции Гиббса

Обсудив некоторые простые подходы к главному уравнению для внутренней энергии, можно применить тот же метод к функ-

ции Гиббса. Это важно по той причине, что наше обсуждение химических равновесий будет основано на свойствах G .

Первое главное уравнение комбинируется с определением G , а затем выводится новое главное уравнение тем же путем, что и главное уравнение для U .

В гл. 5 [уравнение (5.3.5)] функция Гиббса была определена как

$$G = H - TS.$$

При изменениях в системе G может измениться, поскольку могут измениться H , T и S . Для бесконечно малых изменений каждого параметра

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

Так как

$$H = U + pV,$$

то

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

[это выражение впервые появилось в гл. 2, уравнение (2.3.5)]. dU можно заменить главным уравнением. Комбинируя все части, получаем

$$dG = (TdS - pdV) + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

или

$$dG = Vdp - SdT. \quad (6.2.1)$$

Это и есть новое главное уравнение.

Как видно из уравнения (6.2.1), G наиболее чувствительна к изменению p и T , что записывается как $G(p, T)$. Из этого следует, что G — очень важный параметр для химии, поскольку давление и температура являются переменными, которые обычно можно контролировать. Вероятно, G отражает первый и второй законы термодинамики способом, наиболее удобным для химического применения.

Раз для G имеется такое соотношение, очень быстро можно сделать некоторые заключения. Те же предпосылки, которые привели к уравнениям (6.1.3) и (6.1.4), в данном случае приводят к соотношениям

$$(\partial G / \partial T)_p = -S, \quad (6.2.2)$$

$$(\partial G / \partial p)_T = V, \quad (6.2.3)$$

которые показывают, как изменяется функция Гиббса с давлением и температурой.

Второе следствие из нового главного уравнения выводится, когда dG проверяется по тесту на точный дифференциал, dG несомненно является точным дифференциалом, и поэтому для получения ответа «да» необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$(\partial V/\partial T)_p = -(dS/\partial p)_T;$$

это соотношение Максвелла приведено в подразд. 6.1.А.

Как функция Гиббса зависит от температуры. Уравнение (6.2.2) показывает, что, поскольку S всегда положительна, G может уменьшаться с повышением температуры при постоянном давлении. Кроме того, G уменьшается сильнее, если энтропия состояния больше.

В качестве примера применения этого соотношения рассмотрим испарение жидкости. В точке кипения пар и жидкость находятся в равновесии, и поэтому $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{ж}} = 0$. При небольшом повышении температуры $G_{\text{пар}}$ уменьшается сильнее, чем $G_{\text{ж}}$, так как пар имеет большую энтропию, чем жидкость. Таким образом, ΔG изменяется от нуля до некоторой отрицательной величины. Следовательно, когда температура поднимается немного выше температуры кипения, естественным, спонтанным направлением изменения является переход от жидкости к пару (ΔG отрицательно).

Температурную зависимость, задаваемую уравнением (6.2.2), можно выразить другим способом, в котором необходимо знать лишь энтальпию системы. Чтобы получить такое уравнение, заменим S на

$$S = (H - G)/T$$

(это соотношение следует из определения G); тогда

$$(\partial G/\partial T)_p = (G - H)/T.$$

Такую простую подстановку можно делать и дальше. Вначале рассмотрим выражение

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

Теперь подставим выражение для $(\partial G/\partial T)_p$; при этом член G/T сократится, и получится

$$\text{уравнение Гиббса—Гельмгольца: } \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -H/T^2. \quad (6.2.4)$$

(Для запоминания того, что это уравнение связывает G и H , полезно указать, что G и H являются начальными буквами фамилий Gibbs и Helmholtz.) Это уравнение показывает, что, если известна энтальпия системы, известна также температурная зависимость G .

Уравнение Гиббса—Гельмгольца принимает наиболее удобную форму, когда оно применяется к химическим реакциям:

начальное состояние (реагенты) \longrightarrow конечное состояние (продукты),

$$\Delta G = G_f - G_i.$$

Применяя уравнение Гиббса—Гельмгольца к G_f и G_i , после вычитания получим

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_f}{T} - \frac{G_i}{T} \right) \right\}_p = - \left(\frac{H_f}{T^2} - \frac{H_i}{T^2} \right)$$

или

$$\left\{ \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right\}_p = -\Delta H/T^2, \quad (6.2.5)$$

где ΔH — энтальпия реакции. Важность данного уравнения заключается в том, что оно показывает, как по энтальпии реакции предсказать, будет ли повышение температуры способствовать одному направлению реакции или другому. Это положение развивается в гл. 9.

Пример (вопрос 3). Энтальпия сгорания глюкозы $\Delta H_m^\circ(298 \text{ K}) = -2808$ кДж/моль, а при комнатной температуре $\Delta G_m^\circ(298 \text{ K}) = -2862$ кДж/моль. Будет ли эта реакция термодинамически более предпочтительной или менее предпочтительной при повышении температуры до температуры крови (37 °C)?

Метод. Проверяем, увеличивается или уменьшается ΔG_m при повышении температуры. Поскольку изменение температуры невелико, можно использовать уравнение (6.2.5) в приближенной форме:

$$\left[\frac{\partial (\Delta G_m/T)}{\partial T} \right]_p \approx \frac{\Delta G(T_f)/T_f - \Delta G_m(T_i)/T_i}{T_f - T_i} = -\Delta H_m(T_i)/T_i^2.$$

Следовательно,

$$\Delta G_m(T_f) \approx (T_f/T_i) \Delta G_m(T_i) - \left[\frac{T_f(T_f - T_i)}{T_i^2} \right] \Delta H_m(T_i).$$

Это уравнение еще раз показывает, что, поскольку $T_f > T_i$, повышение температуры приведет к более отрицательному значению ΔG_m , если ΔH_m положительна; но если она отрицательна, может произойти любое изменение ΔG_m [из-за множителя $\Delta G_m(T_i)$]. В данном случае проблема решается на основании приведенных данных.

Ответ. $\Delta G_m(310 \text{ K}) \approx (310/298) \Delta G_m(298 \text{ K}) -$

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{(310) \times (12)}{(298)^2} \right] \Delta H_m(298 \text{ K}) \approx \\ & \approx 1,04 (-2862 \text{ кДж/моль}) - 0,04 (-2808 \text{ кДж/моль}) \approx \\ & \approx -2863 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, при повышении температуры величина ΔG_m° становится немного более отрицательной, и, следовательно, реакция термодинамически несколько более предпочтительна.

Комментарий. Хотя отношение $\Delta G/T$ кажется неудобной формой при работе с термодинамическими выражениями, оно идеально подходит для обсуждения положения равновесия; мы увидим это в гл. 9.

Как функция Гиббса зависит от давления. Уравнение (6.2.3) показывает, что знания объема системы достаточно для предсказания зависимости G от давления. Поскольку V должен быть положительным, G возрастает с увеличением давления в системе.

Для реакции, в которой G_i изменяется до G_f , уравнение (6.2.3) дает

$$(\partial\Delta G/\partial p)_T = \Delta V, \quad (6.2.6)$$

где $\Delta V = V_f - V_i$ — изменение объема в ходе реакции.

В качестве простого примера применения этого уравнения рассмотрим влияние давления на точку кипения. При испарении ΔV велико и положительно, так как пар занимает гораздо большее пространство, чем жидкость. Поэтому $(\partial\Delta G/\partial p)_T$ также велико и положительно. В точке кипения ΔG равно нулю, так что, когда давление увеличивается, ΔG резко возрастает до некоторой положительной величины. Это означает, что естественным процессом становится обратный процесс — конденсация. В предыдущем подразделе было показано, что ΔG уменьшается с повышением температуры, и поэтому, чтобы снова достичь кипения, температуру необходимо повысить. Применение давления повышает точку кипения жидкостей, что находится в согласии с повседневным опытом.

Уравнение (6.2.3) можно также использовать для определения G при любом давлении, если известна ее величина при некотором другом давлении. Интегрирование этого уравнения дает

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V(p) dp. \quad (6.2.7)$$

Можно рассмотреть два случая, когда давление зависит от объема, они очень просты и позволяют количественно решить данное выражение.

Первый случай относится к жидкостям или твердому веществу, объем которых лишь слабо зависит от давления, а чтобы произвести значительное изменение объема, необходимы громадные давления. Для этого случая зависимостью V от давления можно пренебречь и V можно вынести за интеграл. Тогда для мольных количеств

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m. \quad (6.2.8)$$

За исключением очень высоких давлений, $(p_f - p_i) V_m$ очень мала, и, если ею пренебречь, большой ошибки не будет. Следовательно, для твердых веществ и жидкостей: $G_m(p_f) \approx G_m(p_i)$.

$$(6.2.9)$$

Другими словами, G практически не зависит от давления.

Всегда ли это верно? Если нас интересуют геофизические проблемы, то мы должны рассматривать реакции, происходящие глубоко внутри Земли. Давления в недрах Земли громадны, и их влиянием на функцию Гиббса нельзя пренебречь. В обычных же лабораторных экспериментах и в биохимических системах давление равно атмосферному, и G не чувствительна к небольшим изменениям давления.

Пример (вопрос 5). Давление в центре Земли, вероятно, превышает $3 \cdot 10^6$ атм, а температура составляет около 4000°C . Каково изменение функции Гиббса при переходе от земной коры к ядру для реакции, в которой $\Delta V_m = 1 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta S_m = 2,1 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$?

Метод. Поскольку $(\partial \Delta G_m / \partial p)_T = \Delta V_m$ и $(\partial \Delta G_m / \partial T)_p = -\Delta S_m$, грубую оценку можно сделать по уравнению

$$\Delta G_m (\text{ядро}) - \Delta G_m (\text{кора}) \approx \Delta V_m (p_{\text{ядро}} - p_{\text{кора}}) - \Delta S_m (T_{\text{ядро}} - T_{\text{кора}}).$$

$$\begin{aligned} \text{Ответ. } \Delta V_m (p_{\text{ядро}} - p_{\text{кора}}) &\approx (1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}) \times \\ &\times (3 \cdot 10^6 \cdot 1,013 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2) \approx \\ &\approx 3 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль.} \\ \Delta S_m (T_{\text{ядро}} - T_{\text{кора}}) &\approx [2,1 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (4273 \text{ К} - 298 \text{ К}) \approx \\ &\approx 8300 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G_m (\text{ядро}) - \Delta G_m (\text{кора}) &\approx 300 \text{ кДж/моль} - 8,3 \text{ кДж/моль} \approx \\ &\approx 292 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Комментарий. Доминирует влияние давления, и даже для таких небольших изменений объема, как в данном примере, изменение функции Гиббса значительно. Так термодинамика объясняет, почему на больших глубинах внутри Земли вещества изменяют свое строение.

Другим простым случаем является идеальный газ. Объем газа вообще велик, и поэтому поправочный член может быть также большим, несмотря на то что интервал давлений мал. Чтобы найти точное выражение для зависимости от давления, под интеграл вводится уравнение состояния $V = nRT/p$:

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \int_{p_i}^{p_f} (1/p) dp.$$

Тогда

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln(p_f/p_i). \quad (6.2.10)^\circ$$

Химический потенциал идеального газа. Принято считать, что стандартному состоянию идеального газа соответствует давление 1 атм.

Тогда функция Гиббса обозначается G° , и, следовательно, при любом другом давлении эта функция имеет вид

$$G(p) = G^\circ + nRT \ln(p, \text{ атм}).$$

Если функция Гиббса относится к молю вещества, то последнее уравнение превращается в

$$G_m(p) = G_m^\circ + RT \ln(p, \text{ атм}).$$

Мольная функция Гиббса обозначается специальным символом. С данного момента мы будем записывать $\mu = G_m$, и при таком обозначении

$$\mu(p) = \mu^\circ + RT \ln(p, \text{ атм}). \quad (6.2.11)^\circ$$

Мольная функция Гиббса μ обычно называется *химическим потенциалом*. Причина появления такого названия состоит в следующем. В механических системах направление спонтанного изменения может быть предсказано просто определением потенциала вблизи данной частицы. Частицы, первоначально находящиеся в стационарном состоянии, имеют естественную тенденцию плавно уменьшать свой потенциал, если над ними не производится работа. Когда рассматривается ансамбль молекул и когда энергия может рассеиваться в виде теплоты, ситуация не так проста. Тем не менее известно, что спонтанное изменение при постоянных T и p направлено в сторону минимума функции Гиббса для данной системы. Таким образом, функция Гиббса играет роль, аналогичную потенциалу, и по этой причине мольная функция Гиббса (функция Гиббса для определенного числа молекул в ансамбле) названа химическим потенциалом.

Эта аналогия проявляется во всех деталях. Например, положение механического равновесия соответствует точке минимального потенциала (представьте это для маятника). Функция Гиббса — это также минимум при равновесии (поскольку при спонтанных изменениях, т. е. изменениях, направленных к положению равновесия, величина G уменьшается). Это иллюстрируется на рис. 6.1.

В последующих главах части I химическому потенциалу отводится центральная роль. Необходимо определить, как он изменяется с давлением, температурой и составом системы. Затем мы используем его при обсуждении равновесий в различных химически важных системах.

Реальные газы. Летучесть. Уравнение (6.2.11) относительно хорошо описывает поведение реальных газов при изменении давления, если условия не слишком жесткие. Тем не менее даже в обычных условиях отклонения от идеальности бывают значительными, и поэтому необходимо быть во всеоружии, чтобы учесть эти отклонения. Самый быстрый путь вычисления $G(p)$ мог бы состоять в оп-

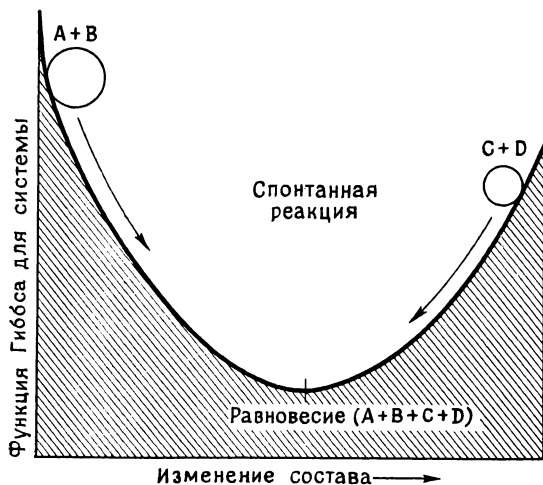


Рис. 6.1. Спонтанное изменение направлено к минимуму функции Гиббса.

ределении зависимости объема образца реального газа от давления и в расчете $G(p)$ из $\int V(p)dp$ численным интегрированием. Однако известно, что обычно несовершенство газов не очень велико, и поэтому, сохраняя форму уравнения (6.2.11), можно написать

$$\mu(p) = \mu^\circ + RT \ln(f, \text{ атм}). \quad (6.2.12)$$

Параметр f играет роль давления. Он имеет величину, которая гарантирует, что химический потенциал при любом давлении определяется последним уравнением. f есть нечто, эквивалентное давлению. Этот параметр называется *летучестью*.

Чтобы определить μ для некоторого реального газа при давлении p , требуется иметь калибровку, связывающую летучесть и давление. Ее получают следующим образом.

Уравнение (6.2.7) справедливо для всех веществ. Записывая его через мольные параметры и затем используя уравнение (6.2.12) (которое так же справедливо по определению), получаем

$$\int_{p_1}^{p_f} V_m^{\text{реал}} dp = \mu^{\text{реал}}(p_f, T) - \mu^{\text{реал}}(p_1, T) = RT \ln(f_f/f_1)$$

(f_f — летучесть при давлении p_f , f_1 — летучесть при p_1). Если бы газ был идеальным, то можно было бы написать

$$\int_{p_1}^{p_f} V_m^{\text{идеал}} dp = \mu^{\text{идеал}}(p_f, T) - \mu^{\text{идеал}}(p_1, T) = RT \ln(p_f/p_1).$$

Разность между этими двумя уравнениями равна

$$\int_{p_i}^{p_f} \{V_m^{\text{реал}}(p) - V_m^{\text{идеал}}(p)\} dp = RT \ln(f_i/f_i) - RT \ln(p_i/p_i)$$

или

$$\ln \{(f_i/p_i)/(f_i/p_i)\} = \frac{1}{RT} \int_{p_i}^{p_f} \{V_m^{\text{реал}}(p) - V_m^{\text{идеал}}(p)\} dp.$$

Это выражение плохо смотрится, но его можно улучшить. Пусть одно из давлений, p_i , может достигнуть некоторой очень низкой величины, в конце концов стремящейся к нулю. В этих условиях реальный газ будет вести себя идеально, и поэтому в пределе летучесть f_i можно приравнять к давлению p_i . Таким образом, f_i/p_i стремится к единице по мере того, как p_i стремится к нулю. Уберем индексы от p_i и f_i ; тогда получим предельный случай последнего уравнения:

$$\ln(f/p) = \frac{1}{RT} \int_0^p \{V_m^{\text{реал}}(p) - V_m^{\text{идеал}}(p)\} dp.$$

Теперь рассмотрим интеграл. Для идеального газа $V_m^{\text{идеал}} = RT/p$. Для реального газа зависимость объема от давления можно записать с использованием фактора сжатия Z (стр. 45); так как $Z = pV_m/RT$, то, следовательно, $V_m^{\text{реал}} = RTZ/p$. (Для реального газа Z зависит от p и T .) С учетом всех этих замечаний имеем

$$\ln(f/p) = \int_0^p \left\{ \frac{Z(p, T) - 1}{p} \right\} dp$$

или

$$f = p \exp \int_0^p \left\{ \frac{Z(p, T) - 1}{p} \right\} dp. \quad (6.2.13)$$

Последнее уравнение позволяет определить летучесть газа при любом давлении. Необходимо располагать экспериментальными данными по фактору сжатия, начиная от очень низких давлений до интересующего нас давления. Иногда такие данные имеются в виде числовых таблиц, в этом случае интеграл можно рассчитать графически. Иногда имеется аналитическое выражение для $Z(p, T)$ (например, выведенное из одного из уравнений состояния, приведенных в гл. 1), и интеграл можно вычислить аналитически.

Пример (вопрос 7). Рассмотрите две упрощенные формы уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (стр. 49), в одной из которых $b=0$, а в другой $a=0$, и найдите точное выражение для летучести газа в каждом случае, когда давление равно 10 атм. Чтобы оценить вклады в летучесть этих двух видов неидеальности, используйте данные для аммиака (табл. 1.1).

Метод. Когда $b=0$, уравнение состояния имеет вид

$$p = RT/V_m - a/V_m^2,$$

а когда $a=0$,

$$p = RT/(V_m - b).$$

Чтобы использовать уравнение (6.2.13), нужно знать зависимость $Z = pV_m/RT$ от p . Это можно сделать, инвертируя оба приведенных уравнения, чтобы найти V_m . Если найден Z , то интегрирование в уравнении (6.2.13) не представляет труда. *Ответ.* Когда $b=0$, $V_m = (RT/2p) \{1 + [1 - (4ap/R^2T^2)]^{1/2}\}$ (результат, получаемый при решении квадратного уравнения для V_m). Если отклонение от идеальности мало, то член $4ap/R^2T^2$ мал и квадратный корень можно аппроксимировать как $(1 - 4ap/R^2T^2)^{1/2} \approx 1 - 2ap/R^2T^2$. Тогда фактор сжатия $Z \approx (p/RT) \times (RT/2p) (1 + 1 - 2ap/R^2T^2) = 1 - ap/R^2T^2$. Следовательно, летучесть дается выражением

$$f \approx p \exp \int_0^p \left\{ \frac{(Z-1)}{p} \right\} dp = p \exp \int_0^p (-a/R^2T^2) dp = p \exp(-ap/R^2T^2).$$

Когда $a=0$, $V_m = (RT/p) + b$ и поэтому $Z = 1 + pb/RT$. Отсюда

$$f = p \exp \int_0^p (b/RT) dp = p \exp(pb/RT).$$

Поскольку для аммиака $a = 4,17 \text{ дм}^6 \cdot \text{атм}/\text{моль}^2$ и $b = 0,037 \text{ дм}^3/\text{моль}$ при комнатной температуре (298 К) и 10 атм, поправка на летучесть будет пренебрегая b :

$$f = (10 \text{ атм}) \exp \left\{ \frac{- (4,17 \text{ дм}^6 \cdot \text{атм}/\text{моль}^2) \times (10 \text{ атм})}{[0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})]^2 \times (298 \text{ К})^2} \right\} =$$

$$= (10 \text{ атм}) \exp(-0,0698) = 9,3 \text{ атм};$$

пренебрегая a :

$$f = (10 \text{ атм}) \exp \left\{ \frac{(3,7 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль}) \times (10 \text{ атм})}{[0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ К})} \right\} =$$

$$= (10 \text{ атм}) \exp(0,0151) =$$

$$= 10,2 \text{ атм}.$$

Комментарий. Видно, что эффект a состоит в уменьшении, а эффект b — в увеличении летучести. Это соответствует связи этих параметров с силами притяжения и отталкивания соответственно.

Из рис. 1.4 ясно видно, что для некоторых газов фактор сжатия вначале меньше единицы, но при более высоких давлениях он всегда становится больше единицы. Если Z меньше единицы во всем интервале интегрирования от 0 до p , то экспонента в уравнении

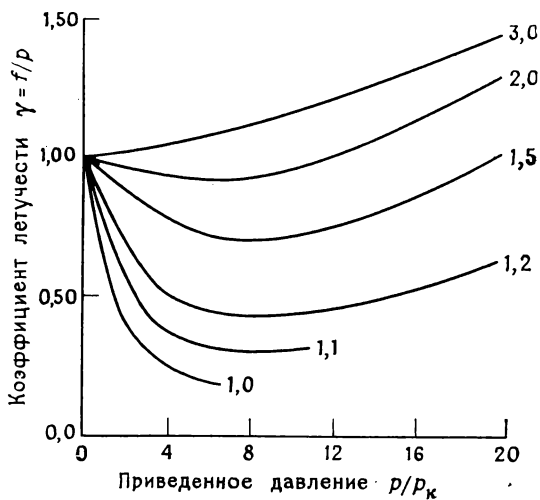
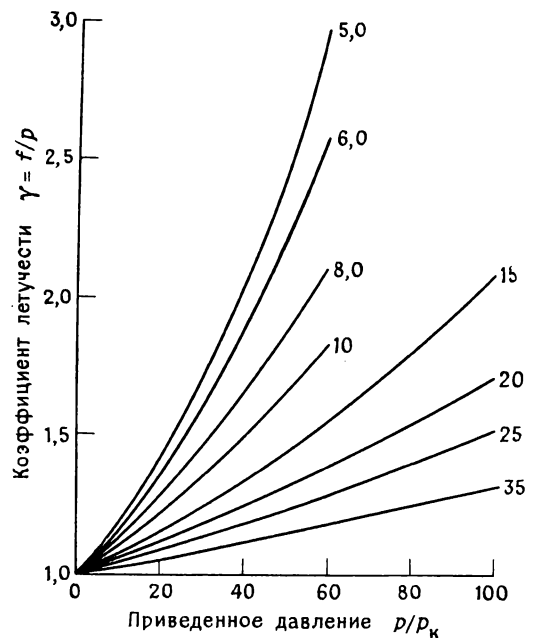


Рис. 6.2. Зависимость летучести реальных газов от давления при разных температурах. (Около линий указана приведенная температура T/T_k .)

Таблица 6.1

Летучесть азота при 273 К, f (в атм)

p , атм	f , атм	p , атм	f , атм
1	0,99955	200	194,4
10	9,9560	300	301,7
50	49,06	400	424,8
100	97,03	600	743,4
150	145,1	1000	1839

(6.2.13) отрицательна и летучесть меньше давления (молекулы имеют тенденцию удерживаться вместе). При более высоких давлениях область, где $Z > 1$, больше области, где $Z < 1$; тогда интеграл положителен и летучесть больше давления (преобладает часть межмолекулярного потенциала, связанная с силами отталкивания, т. е. тенденция, вызывающая отталкивание атомов друг от друга). На рис. 6.2 показано, как летучесть зависит от давления газов (через приведенные переменные). В табл. 6.1 даны точные значения летучести для азота.

Значение летучести. Мы выведем термодинамически точные выражения для констант равновесия через химические потенциалы участвующих в реакции веществ. Летучесть — это просто другой путь выражения химического потенциала, так как $\mu = \mu^\circ + RT \ln f$ есть не что иное, как определение f . Следовательно, мы сможем выразить константы равновесия через летучесть компонентов. Уравнения будут иметь практическую пользу только в том случае, если летучесть можно связать с давлением реагирующих веществ. Термодинамические выражения, включающие летучесть, точны; соотношение между летучестью и давлением иногда известно лишь приближенно, но это дает результаты, которые можно использовать на практике.

Стандартные состояния реальных газов. Стандартное состояние идеального газа устанавливается при $p = 1$ атм. В этом случае химический потенциал обозначается как μ° , и для элементов он принимается равным нулю. В случае реального газа химический потенциал имеет стандартную величину при летучести, равной 1 атм [уравнение (6.2.12)]. Например, при 25 °С единичная летучесть соответствует давлению ~ 1 атм, и во всех наиболее точных вычислениях единичную летучесть обычно можно приравнять к единичному давлению.

К сожалению, определение стандартного состояния само по себе очень запутано. Это можно понять, если связать летучесть с давлением формулой

$$f = \gamma p. \quad (6.2.14)$$

Коэффициент летучести γ зависит от условий (давления, температуры), но достигает единицы при очень низких давлениях, при которых летучесть становится равной давлению. Введение этого выражения в уравнение для химического потенциала дает

$$\mu(p) = \mu^\circ + RT \ln(p, \text{атм}) + RT \ln \gamma.$$

Первые два члена в правой части имеют форму химического потенциала идеального газа, и поэтому $RT \ln \gamma$ является мерой отклонения от идеальности. Если, однако, *все* отклонения от идеальности приписать γ , то характеристикой идеального газа должна быть μ° . Мы видим, что вовсе не достаточно сказать, что в выражении $\mu(p) = \mu^\circ + RT \ln(f, \text{атм})$ стандартное состояние установлено при $f=1$ атм. Необходимо говорить о том, что *стандартное состояние есть некоторое гипотетическое состояние, в котором газ ведет себя идеально.*

Отметим, что, когда газ имеет единичную летучесть, величина его химического потенциала равна μ° , но при этом данный образец не находится в стандартном состоянии. Стандартное состояние нельзя получить, потому что оно гипотетично; однако данный газ может находиться в таких условиях, в которых он имеет тот же химический потенциал, что и в стандартном состоянии.

Чтобы вообразить это состояние, можно, например, представить реальный газ при давлении 1 атм, но с исключением всех молекулярных взаимодействий. Эта концепция на первый взгляд кажется непостижимой, однако она хорошо развита, и рис. 6.3 помогает ее объяснить.

В соответствии с рис. 6.3 рассмотрим химический потенциал одного из реальных газов при давлении p , при котором его летучесть равна f . Если знать химический потенциал газа при некотором низком давлении $p_{\text{низк}}$, при котором его летучесть равна $f_{\text{низк}}$, то из

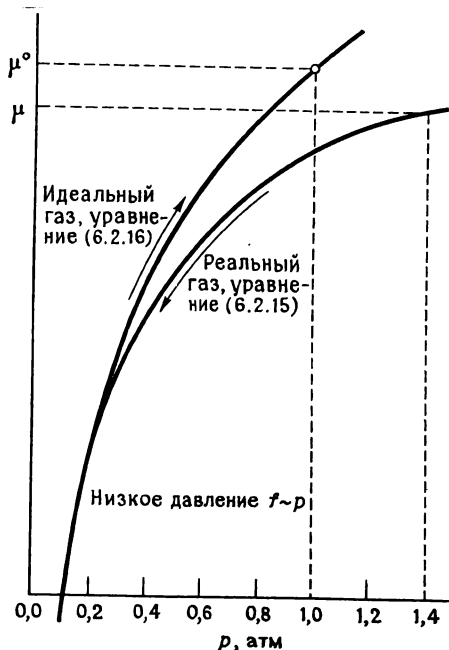


Рис. 6.3. Определение стандартного состояния реального газа.

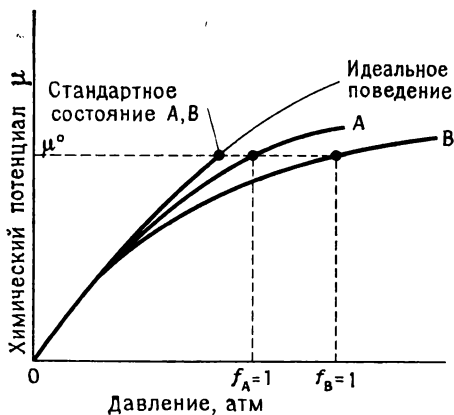


Рис. 6.4. Два реальных газа А и В отклоняются от идеальности в разной степени, однако они имеют общее стандартное состояние.

определения летучести следует

$$\mu(p, T) = \mu(p_{\text{низк}}, T) + RT \ln(f/f_{\text{низк}}). \quad (6.2.15)$$

Это выражение точно; оно дает зависимость от летучести при низком давлении и интересующем нас давлении (которое в принципе можно определить) и от химического потенциала при низком давлении.

При достаточно низких давлениях $f_{\text{низк}}$ совпадает с $p_{\text{низк}}$. Более того, химический потенциал может быть выражен через гипотетическое стандартное состояние уравнением

$$\mu(p_{\text{низк}}, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(p_{\text{низк}}, \text{атм}), \quad (6.2.16)$$

так как между низким давлением и стандартным состоянием постулируется идеальное поведение газа (рис. 6.3). Комбинация этих двух уравнений приводит к

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu^\circ(T) + RT \ln(p_{\text{низк}}, \text{атм}) + RT \ln(f/f_{\text{низк}}) = \\ &= \mu^\circ(T) + RT \ln(f, \text{атм}), \end{aligned}$$

поскольку $f_{\text{низк}} = p_{\text{низк}}$.

Успех такого громоздкого определения состоит в том, что отклонения от идеального поведения влияют только на $\ln f$ и не влияют на стандартное состояние. Например, газ В отклоняется от идеальности больше, чем газ А (рис. 6.4), но их стандартные состояния идентичны. Если бы мы определили стандартное состояние просто как состояние с единичной летучестью, то стандартное состояние для А отличалось бы от стандартного состояния для В, так как состояние с $f_A = 1$ атм реализовывалось бы при одном давлении, а состояние с $f_B = 1$ атм — при другом, и свойства обеих систем не были бы идентичными.

6.3. Открытые системы и изменения состава

До сих пор сделанные заключения не могут быть применены к обычным химическим изменениям. Например, из уравнения $dG = Vdp - SdT$ [уравнение (6.2.1)] следует, что, если давление и температура системы поддерживаются постоянными (так что $dp=0$ и $dT=0$), функция Гиббса не может измениться. Однако мы знаем, что G — экстенсивное свойство (H экстенсивна, T интенсивна, S экстенсивна), и поэтому G меняется при изменении состава. Все же из уравнения (6.2.1), по-видимому, следует, что изменение G обусловлено только изменением давления и температуры.

Для решения этой проблемы нужно знать, что при определении состояния системы учитывается больше двух переменных; необходимо установить также состав. Поэтому, вместо того чтобы записать G как функцию $G(p, T)$, нужно писать $G(p, T, n_1, n_2, \dots)$, где n_1 — количество вещества 1, n_2 — количество вещества 2 и т. д.

Решив, что необходимо большее число переменных, можно использовать приведенные выше выводы. Общее изменение G можно выразить как

$$dG = (\partial G / \partial p)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + (\partial G / \partial T)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + (\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_2, \dots} dn_1 + (\partial G / \partial n_2)_{p, T, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots \quad (6.3.1)$$

Это «страшное» уравнение просто утверждает, что G может изменяться при изменении всех входящих в уравнение переменных: p, T, n_1, n_2, \dots . Например, если количество вещества 1 увеличивается на dn_1 , то G изменяется на величину, определяемую коэффициентом $(\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_2, \dots}$.

Первая задача состоит в упрощении последнего выражения. Вначале предположим фиксированный состав системы, когда изменяются лишь температура и давление. Тогда уравнение упрощается до

$$dG = (\partial G / \partial p)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + (\partial G / \partial T)_{p, n_1, n_2, \dots} dT.$$

При таком изменении в системе ее функция Гиббса изменяется в соответствии с уравнением (6.2.1). Следовательно, можно написать такие тождества, как

$$(\partial G / \partial p)_{T, n_1, n_2, \dots} = V, \quad (6.3.2)$$

$$(\partial G / \partial T)_{p, n_1, n_2, \dots} = -S. \quad (6.3.3)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям (6.2.2) и (6.2.3), за исключением того, что они более подробны: постоянство состава написано совершенно ясно.

Предположим теперь, что в системе содержится только одно вещество 1. G экстенсивна, и поэтому она возрастает пропорцио-

нально количеству вещества. Другими словами,

$$G = n_1 G_{1m} = n_1 \mu_1,$$

где G_{1m} — мольная функция Гиббса, или химический потенциал вещества 1. Отсюда следует, что

$$(\partial G / \partial n_1)_{p, T} = \mu_1.$$

Таким образом, химический потенциал вещества 1 отражает изменение функции Гиббса для вещества 1 при изменении его количества в системе.

Если имеется более одного вещества, то химический потенциал вещества 1 все еще отражает изменение функции Гиббса системы при добавлении вещества 1. Однако теперь μ_1 зависит от состава системы. Величина коэффициента

$$\mu_1(p, T, n_1, n_2, \dots) = (\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_2, \dots} \quad (6.3.4)$$

показывает, как изменяется G при добавлении бесконечно малого количества вещества 1 в систему состава n_1, n_2, \dots , если никаких других изменений (p, T или количества других компонентов) не происходит.

Важно понять, что уравнение (6.3.4) — это определение химического потенциала и что оно упрощается в приведенное ранее определение ($\mu = G_m$), когда система состоит только из одного компонента. Общий химический потенциал зависит от состава системы. Например, величина dG , соответствующая добавлению 10^{-3} моля метанола (почти бесконечно малого количества) в 1 дм^3 20%-ной смеси метанол — вода, отличается от величины dG , соответствующей добавлению того же количества метанола в 80%-ную смесь.

Другое название для $(\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_2, \dots}$ — *парциальная мольная функция Гиббса*. Смысл этого названия и дальнейшие свойства химических потенциалов веществ в смесях обсуждаются в гл. 8.

Здесь мы уже можем упростить общее выражение для dG [уравнение (6.3.1)]. При подстановке уравнений (6.3.2) — (6.3.4) оно превращается в

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (6.3.5)$$

Химический потенциал μ_i зависит от состава системы, но об этом следует помнить, если упростить обозначение. Сумму величин принято обозначать греческой буквой Σ (заглавная «сигма»). Таким образом, последнее выражение преобразуется к виду

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (6.3.6)$$

где последний член представляет собой сумму по всем компонентам i системы и просто является более короткой записью приведенной выше линейной последовательности.

Последнее выражение, *главное уравнение химической термодинамики*, служит основой большинства применений термодинамики в химии. Следствия из него выводятся и развиваются в последующих шести главах.

Литература

- Smith E. B., Basic chemical thermodynamics (2nd ed.), Clarendon Press, Oxford, 1977.
 Mahan B. H., Elementary chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1963.
 Caldin E. F., An introduction to chemical thermodynamics, Clarendon Press, Oxford, 1961.
 Klotz I. M., Rosenberg R. M., Chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1972.
 Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, revised by Pitzer K. S. and Brewer L., McGraw-Hill, New York, 1961.
 Kirkwood J. G., Oppenheim I., Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1961.
 Guggenheim E. A., Thermodynamics, North-Holland, Amsterdam, 1967.

Задачи

- 6.1. Покажите, что в случае идеального газа $(\partial U/\partial S)_V = T$ и $(\partial U/\partial V)_S = -p$.
 6.2. Два из четырех соотношений Максвелла были выведены в тексте, но два других — нет. Закончите их вывод, показав, что $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ и $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$.
 6.3. Один из путей применения этих соотношений может быть проиллюстрирован использованием первого из только что выведенных соотношений для демонстрации того, что в случае идеального газа энтропия зависит от объема по уравнению $S = \text{const} + R \ln V$; это было видно из подробных вычислений, приведенных в гл. 5.
 6.4. На стр. 174 было выведено одно из *термодинамических уравнений состояния*, уравнение для $(\partial U/\partial V)_T$ [уравнение (6.1.7)]. В гл. 3 (задача 3.14) было выведено соответствующее уравнение для случая идеального газа, содержащее $(\partial H/\partial p)_T$. Теперь выведите общее выражение для $(\partial H/\partial p)_T$, применимое ко всем веществам.
 6.5. Найдите выражение зависимости энтальпии от давления $(\partial H/\partial p)_T$ для а) идеального газа и б) вандерваальсова газа. Оцените величину энтальпии для 1 моля аргона при 10 атм. Насколько изменится энтальпия аргона при изменении давления до 11 атм без изменения температуры?
 6.6. Отклонения от идеальности часто записывают в виде вириального уравнения состояния $pV_m/RT = 1 + B/V_m + \dots$. Покажите, что из таблиц зависимости коэффициента B от температуры можно получить важную величину $(\partial U/\partial V)_T$ и что если $\Delta B = B(T_2) - B(T_1)$ и $\Delta T = T_2 - T_1$, то $(\partial U/\partial V)_T \approx (RT^2/V_m^2) (\Delta B/\Delta T)$, где T — среднее между T_1 и T_2 . В случае аргона второй вириальный коэффициент равен $-28,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 250 К и $-15,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 300 К. Оцените $(\partial U/\partial V)_T$ при 275 К и при а) 1 атм и б) 10 атм.
 6.7. Докажите, что теплоемкости идеального газа не зависят ни от объема, ни от давления. Могут ли они зависеть от температуры?
 6.8. Выведите выражение зависимости $C_{V,m}$ от объема для газа, который описывается уравнением $pV_m/RT = 1 + B/V_m$, и рассчитайте изменение теплоемкости, когда давление 1 моля аргона при 10 атм уменьшается изотермически до 1 атм. Необходимые вам вириальные коэффициенты имеют следующие значения: $-15,49 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 298 К, $-11,06 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 323 К и $-7,14 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 348 К.

- 6.9. Подтвердите, что коэффициент Джоуля—Томсона для газа (см. задачу 3.10) дается выражением $\mu_{JT} = T(\partial V/\partial T)_p - V$, и покажите, что его можно выразить через изобарный коэффициент расширения α как $\mu_{JT} = V(\alpha T - 1)$.
- 6.10. Коэффициент Джоуля для свободного расширения газа определяется выражением $\mu = (\partial T/\partial V)_U$. Покажите, что его можно выразить через C_V , α и изотермический коэффициент сжатия κ .
- 6.11. Параметр a в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса (табл. 1.4) отражает роль сил притяжения между молекулами газа. Поэтому мы должны ожидать, что этот параметр управляет величиной коэффициента $(\partial U/\partial V)_T$ и что этот коэффициент должен исчезнуть при очень большом молярном объеме. Свяжите указанный коэффициент с параметром a и подтвердите, что он имеет отмеченное выше свойство. Вычислите $(\partial U/\partial V)_T$ для аргона при а) 1 атм и б) 10 атм. Выразите ваш ответ в кДж/(моль·м³).
- 6.12. Найдите выражение для $(\partial U/\partial V)_T$ для газа Дитеричи и выразите результаты через приведенные переменные, определив приведенную внутреннюю энергию как $U = (a/e^2 b)U_r$.
- 6.13. Мы уже встречались с изотермическим коэффициентом сжатия κ . Если сжатие происходит адиабатически, то соответствующий параметр называется *адиабатическим коэффициентом сжатия* κ_S . Почему поставлен индекс S ? Покажите, что для идеального газа $\rho \kappa_S = 1$, где $\rho = C_p/C_V$.
- 6.14. Очень полезное выражение для TdS можно вывести на основе соотношений Максвелла и свойств частных производных, поэтому данная задача имеет двойную цель: дать некоторую практику в манипулировании этими соотношениями и в то же время получить ценные результаты. Эта цель достигается в данной и нескольких следующих задачах. Вначале покажите, что $TdS = C_V dT + T(\partial p/\partial T)_V dV$, начав с утверждения: « S можно представить как функцию T и V ». Затем вычислите, сколько теплоты должно перейти к 1 молью вандерваальсова газа при его обратимом и изотермическом расширении от V_1 до V_f .
- 6.15. Альтернативное выражение для TdS можно вывести на основании того, что S — функция T и p . Покажите, что TdS можно записать через $C_p dT$ и dp . Отсюда найдите теплоту обратимого изотермического сжатия жидкости или твердого вещества с постоянным изобарным коэффициентом расширения α при увеличении давления от p_1 до p_f . Вычислите теплоту при сжатии 100 см³ ртути при 0 °С, когда давление образца увеличивается от нуля до 1000 атм ($\alpha = 1,82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).
- 6.16. Свойства веществ очень заметно изменяются, когда на них действует высокое давление, и в настоящее время это вызывает большой интерес. В одном эксперименте 100 г бензола при 298 К подвергли давлению, которое увеличивалось обратимо и изотермически от нуля до 4000 атм. Рассчитайте: а) теплоту, перешедшую к образцу, б) проделанную работу и в) изменение внутренней энергии. Примите, что $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$, $\kappa = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$.
- 6.17. Предположив, что вода несжимаема, оцените функцию Гиббса для 100 см³ воды при 25 °С, когда давление изменяется от 1 до 100 атм.
- 6.18. На самом деле объем образца изменяется, когда на него действует давление, и поэтому мы должны выяснять, как учесть этот эффект и насколько он значителен. Изменение объема можно установить, точно определив изотермический коэффициент сжатия $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$, и можно предположить, что он по существу постоянен в интересующем нас интервале давлений. (Хотя это является приближением, но такое приближение лучше, чем предположение, что объем постоянен.) Выведите выражение для функции Гиббса при p_f через ее величину при p_1 , первоначальный объем образца и коэффициент сжатия.
- 6.19. Теперь мы подошли к оценке изменения G с давлением и выяснению смысла предположения, что объем остается неизменным. Изотермический коэффициент сжатия меди равен $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Каково изменение мольной функции Гиббса при изменении давления на а) 100 атм и б) 10 000 атм. Какая ошибка вводится при предположении, что брусок меди несжимаем? (Плотность меди 8,93 г/см³.)

6.20. Повторите вычисления предыдущей задачи, но для воды. Изотермический коэффициент сжатия равен $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$ при 25°C , а плотность составляет $0,997 \text{ г/см}^3$.

6.21. Вообще получаются намного более упрощенные выражения, когда делаются определенные аппроксимации, но всегда важно знать, приемлемы ли они. Одно из упрощающих предположений было сделано в примере на стр. 177, где, для того чтобы найти температурную зависимость функции Гиббса для реакции, предполагалось, что ΔH не зависит от температуры. На самом деле известно, что ΔH зависит от температуры, о чем свидетельствует закон Кирхгоффа: $\Delta H(T) = \Delta H(T_1) + (T - T_1)\Delta C_p$ (стр. 123). Найдите выражение для $\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1)$, которое учитывает эту температурную зависимость путем интегрирования уравнения (6.2.5). Предположите, что ΔC_p не зависит от температуры.

6.22. Только что найденное выражение гораздо более неудобно, чем использованное в примере на стр. 177. Однако насколько важны дополнительные члены?

Стандартная энтальпия реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ равна $-285,83 \text{ кДж/моль}$ при 298 К , а теплоемкости имеют следующие значения [в $\text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$]: $28,8$ для H_2 , $29,4$ для O_2 и $75,3$ для $\text{H}_2\text{O(ж)}$. Функция Гиббса для реакции равна $-237,19 \text{ кДж/моль}$ при 298 К . Какова ее величина при 330 К ? Какая будет ошибка, если не учитывать теплоемкости компонентов (т. е. в предположении, что ΔH не зависит от температуры)?

6.23. Стандартная энтальпия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ равна $-92,38 \text{ кДж/моль}$ (на моль аммиака), а стандартная функция Гиббса равна $-33,26 \text{ кДж/моль}$; оба значения получены при 298 К . Оцените функцию Гиббса при а) 500 К и б) 1000 К . Спонтанна ли реакция при комнатной температуре? Затрудняется или облегчается образование аммиака при повышении температуры?

6.24. Энтальпия сгорания сахарозы равна -5645 кДж/моль , а функция Гиббса равна -5797 кДж/моль . Какое дополнительное количество работы, кроме pV , можно получить в расчете на моль при повышении температуры от нуля до 35°C ?

6.25. Рассчитайте изменение функции Гиббса для 1 моля водорода, рассматривая его как идеальный газ, при изотермическом сжатии от 1 до 100 атм при 298 К .

6.26. Объем вновь синтезированного пластика, как было найдено, экспоненциально зависит от давления; он равен V_0 при отсутствии избыточного давления и уменьшается по направлению к нулю по закону $V(p) = V_0 \exp(-p/p^*)$, где p — избыточное давление, а p^* — некоторая константа. Выведите выражение для зависимости функции Гиббса этого пластика от избыточного давления. Каково естественное направление изменения этого сжимаемого материала?

6.27. Летучесть f газа при давлении p дается уравнением (6.2.13). Чтобы ее рассчитать, нужно знать, как изменяется фактор сжатия с давлением вплоть до интересующего нас давления. Эту информацию можно получить несколькими путями; примеры даны в следующих нескольких задачах. Один из путей определения летучести состоит в измерении фактора сжатия Z в некотором интервале давлений с последующим численным или графическим интегрированием. Найдите летучесть кислорода при 100 атм и 200 К из следующих данных:

$p, \text{ атм}$	1	4	7	10	40	70	100
Z_m	0,99701	0,98796	0,97880	0,96956	0,8734	0,7764	0,6871

6.28. При таких низких температурах и высоких давлениях, как в предыдущей задаче, не удивительно, что летучесть заметно отличается от давления. Когда условия не так экстремальны, можно использовать некоторые уравнения состояния, тогда легко провести интегрирование. Например, предположим, что газ отвечает вириальному уравнению состояния $pV_m/RT = 1 + B/V_m + C/V_m^2$. Найдите выражение для летучести и $\ln \gamma$ (см. задачу 1.27).

6.29. На основе только что полученного выражения определите летучесть аргона при давлении 1 атм и а) 100 К , б) 273 К . Используйте следующие данные. При

273 К: $B = -21,13 \text{ см}^3/\text{моль}$, $C = 1054 \text{ см}^6/\text{моль}^2$; при 373 К: $B = -3,89 \text{ см}^3/\text{моль}$, $C = 918 \text{ см}^6/\text{моль}^2$.

6.30. Чтобы увидеть, как летучесть зависит от давления в типичном интервале и судить о степени отклонения от идеальности, постройте зависимость летучести аргона при 273 К для интервала давления $0-10^3$ атм и на том же графике отложите летучесть идеального газа. При каком давлении аргон имеет единичную летучесть при 273 К?

6.31. Второй вириальный коэффициент аммиака имеет величину $-261 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 298 К. Какова его летучесть при давлениях: а) 1 атм и б) 100 атм? (Используйте условие $(C - B^2/2R^2T^2)p^2 \ll Bp/RT$.)

6.32. Третий путь определения летучести состоит в использовании одного из приближенных уравнений состояния, приведенных в гл. 1. Какова летучесть газа, который подчиняется уравнению состояния $pV_m/RT = 1 + BT/V_m$?

7 Изменение состояния.

Физические переходы чистых веществ

Исследуемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Сформулировать, как зависит химический потенциал от температуры и давления [уравнения (7.1.1) и (7.1.2)].

2. Описать влияние давления и температуры на параметры кипения и замерзания твердых веществ, жидкостей и газов (стр. 196).

3. Определить термин *давление пара* (стр. 198), а также вывести и применить *уравнение Клапейрона* [уравнение (7.2.1)] для зависимости давления пара от температуры.

4. Представить состояние системы с помощью *фазовой диаграммы* (стр. 197) и вывести выражение для *границы раздела фаз* (стр. 199—204).

5. Вывести и применить *уравнение Клаузиуса — Клапейрона* [уравнение (7.2.3)], связывающее давление пара с температурой.

6. Сформулировать *правило фаз* для однокомпонентной системы [уравнение (7.3.1)].

7. Нарисовать и интерпретировать фазовые диаграммы для воды, двуокиси углерода, углерода и гелия.

8. Определить фазовые переходы *первого* и *второго порядков* и объяснить, что подразумевается под *λ -переходом*.

9. Определить *коэффициент эффективности* (стр. 211), вывести выражение для него, включающее температуру [уравнение (7.6.1)], и определить работу, необходимую для того, чтобы вызвать точно определенную степень охлаждения.

10. Описать метод достижения очень низких температур с помощью *адиабатического размагничивания*.

11. Определить *поверхностное натяжение* (стр. 214) и написать выражение для зависимости химического потенциала от площади поверхности [уравнение (7.7.2)].

12. Вывести *уравнение Лапласа* [уравнение (7.7.3)] для разности давлений на разных сторонах искривленной поверхности и применить его для вывода *уравнения Кельвина* [уравнение (7.7.5)] для давления пара капель и пузырей.

13. Объяснить смысл и важность *образования центров кристаллизации (нуклеации)* (стр. 219).

14. Определить и применить выражение для высоты, на которую может подняться жидкость из-за капиллярных явлений [уравнение (7.7.7)].

Введение

Кипение, замерзание и внезапное проявление ферромагнетизма — все это связано с изменением фазового состояния без изменения химического состава. В данной главе эти процессы описываются на языке термодинамики. Ведущий принцип, который здесь используется, состоит в тенденции систем «соскальзывать» с гребня «холма» к более низкому химическому потенциалу. Если при данных температуре и давлении химический потенциал пара ниже, чем у жидкости, то система имеет естественную тенденцию к испарению и достижению более низкого химического потенциала. Если химический потенциал твердого вещества ниже, чем у жидкости, то твердая фаза стабильна в этих условиях и жидкость будет иметь естественную тенденцию к замерзанию.

В данной главе мы рассмотрим термодинамику фазовых переходов, а не их скорости. Такое ограничение имеет очень важное практическое применение. Например, при нормальных температурах химический потенциал графита ниже, чем у алмаза, однако алмаз не распадается до графита. Определенно существует термодинамическая тенденция алмаза к распаду, но, чтобы это произошло, атомы должны перестроить кристаллическую решетку, а этот процесс идет крайне медленно, исключая очень высокие температуры. Скорость достижения равновесия — это кинетическая проблема и в термодинамике не рассматривается. В газах, жидкостях и жидких растворах равновесия устанавливаются быстро в силу того, что молекулы подвижны, но в твердых веществах термодинамическая нестабильность может быть «заморожена».

7.1. Стабильность фаз

Химический потенциал образца вещества должен быть везде постоянным, когда образец находится в равновесии. Чтобы показать, почему это должно быть истиной, рассмотрим систему, в которой химический потенциал меняется при переходе из одного участка образца в другой. Предположим, что на некотором участке потенциал равен $\mu(1)$, а на другом $\mu(2)$. Если из первого участка во второй переходит количество вещества dn , то функция Гиббса изменяется на $-\mu(1)dn$ на первом участке и на $+\mu(2)dn$ на втором. Общее изменение равно $dG = \{\mu(2) - \mu(1)\}dn$. Если $\mu(1) > \mu(2)$, то переход сопровождается уменьшением функции Гиббса, и поэтому такой переход имеет естественную тенденцию произойти. И только если $\mu(1) = \mu(2)$, функция Гиббса не изменя-

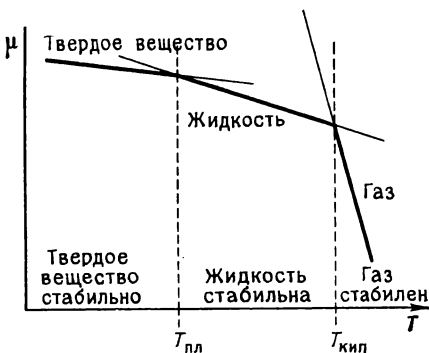


Рис. 7.1. Зависимость химического потенциала от температуры. Фаза с самым низким μ — стабильная фаза при данной температуре.

ется, т. е. лишь в этом случае распределение вещества равномерно.

Этот принцип повсеместно го постоянства химического

потенциала применим, однако, и к равновесию между множеством фаз. Например, если жидкость находится в равновесии со своим паром, то химический потенциал один и тот же во всех точках пара и во всех точках жидкости, он также одинаков и в паре, и в жидкости.

Химический потенциал твердой, жидкой и газовой фаз записывается как $\mu(\text{тв.})$, $\mu(\text{ж.})$ и $\mu(\text{газ.})$. Если при интересующих нас температуре и давлении $\mu(\text{ж.})$ меньше других, то стабильной фазой будет жидкость. При понижении температуры $\mu(\text{ж.})$ может превзойти $\mu(\text{тв.})$ (см. рис. 7.1). В этом случае более стабильной становится твердая фаза, и естественным процессом является замерзание. При повышении температуры газофазный потенциал может стать ниже жидкофазного и система скатится вниз по наклону и спонтанно превратится в газ.

Действительно ли химический потенциал ведет себя так? В предыдущей главе мы видели, что при постоянном давлении химический потенциал изменяется с температурой согласно уравнению

$$(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m \quad (7.1.1)$$

[см. уравнение (6.2.2)]. Интерпретация этого выражения такая же, как и в случае $(\partial G/\partial T)_p$, рассмотренном на стр. 176. Мы сразу делаем вывод, что при повышении температуры химический потенциал понижается (так как S_m всегда положительна) и соответствующий градиент больше для газов, чем для жидкостей [$S_m(\text{газ.}) > S_m(\text{ж.})$], а для жидкостей больше, чем для твердых веществ [$S_m(\text{ж.}) > S_m(\text{тв.})$]. Эти умозаключения дают возможность сделать грубый эскиз зависимости химического потенциала от температуры для трех возможных фаз чистой системы (рис. 7.1). Эта диаграмма показывает области температур, в которых каждая фаза наиболее стабильна. При высоких температурах наиболее стабилен газ, но при температуре $T_{кип}$ потенциал газа становится выше потенциала жидкости, и теперь жидкость более ста-

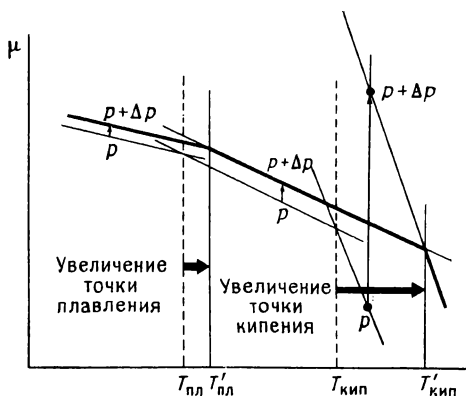


Рис. 7.2. Зависимость химического потенциала от давления и его влияние на точки плавления и кипения.

бильна. При охлаждении жидкость достигает точки $T_{пл}$, где наиболее стабильна твердая фаза, и система замерзает. Температура, при которой могут сосуществовать жидкая и твердая фазы и которая достигается, когда их химические потенциалы равны,— это точка плавления. Температура (при данном давлении), при которой химические потенциалы газа и жидкости становятся равными и которая соответствует сосуществованию газа и жидкости в равновесии,— это точка кипения при данном давлении. И наоборот, давление, соответствующее равновесию жидкость—пар при некоторой температуре,— это давление пара при данной температуре.

С помощью рис. 7.1 можно показать, что точки кипения и замерзания зависят от давления. Химический потенциал зависит от давления следующим образом:

$$(\partial\mu/\partial p)_T = V_m \quad (7.1.2)$$

(см. стр. 175). При повышении давления химический потенциал увеличивается (так как V определенно положителен), и это увеличение гораздо больше для газов, чем для жидкостей или твердых веществ (поскольку мольный объем газа примерно в 1000 раз больше мольного объема жидкости или твердого вещества). В большинстве случаев, но не во всех объем твердого вещества возрастает при плавлении, т. е. в точке плавления мольный объем жидкости больше мольного объема твердого вещества. В этих случаях уравнение предсказывает, что при увеличении давления химический потенциал жидкости увеличивается несколько больше, чем потенциал твердой фазы. Эти изменения показаны на рис. 7.2. Эффект состоит в очень заметном повышении точки кипения и только в небольшом повышении точки замерзания.

7.2. Как изобразить фазовые равновесия.

Фазовые диаграммы

Рис. 7.3 иллюстрирует в общем виде области давления и температуры, в которых каждая фаза наиболее стабильна.

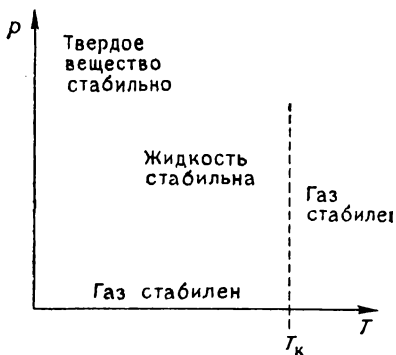


Рис. 7.3. Общие p , T -области стабильности различных фаз.

Граница между этими областями лежит при таких p и T , при которых обе фазы могут сосуществовать. Поскольку фазы на граничной линии фазовой диаграммы находятся в равновесии, их химические потенциалы равны.

Таким образом, если фазы α и β находятся в равновесии, то давление и температура должны быть такими, чтобы выполнялось равенство $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$. При решении этого уравнения по p как функции T получаем уравнение граничной кривой. В случае границ раздела жидкость—газ и твердое вещество—газ кривая зависимости p от T представляет собой зависимость *давления пара* от температуры.

Пример (вопрос 3). Объяснение практического смысла давления пара можно дать при рассмотрении системы, показанной на рис. 7.4,а. Сосуд содержит воду при комнатной температуре, а оказываемое поршнем давление можно контролировать (например, накладывая на поршень добавочные грузы или вытягивая его так, чтобы в систему не входил воздух). Предположим, что давление равно 1 атм и что мы контролируем изменение объема системы (воды) при повышении температуры. При повышении температуры, пока она не достигла 100°C , объем понемногу расширяется. При 100°C наблюдается резкое увеличение объема, и хотя к системе подводится теплота, ее температура не повышается, пока не испарится вся жидкость. Если в системе присутствуют как жидкость, так и пар, то ее температура устанавливается равной 100°C , а относительное содержание двух фаз может произвольно меняться или путем отвода теплоты (что вызывает конденсацию, но температура остается равной 100°C), или нагреванием (что вызывает испарение при 100°C). При этой температуре и давлении 1 атм жидкость и пар находятся в равновесии; поэтому мы говорим, что при 100°C давление пара воды равно 1 атм. Когда вся жидкость испаряется, подвод теплоты повышает температуру пара, и он расширяется.

Если на поршень наложить груз, достаточный, чтобы поршень оказывал давление 1,5 атм, то в том же опыте с нагреванием резкое увеличение объема, т. е. равновесие между жидкостью и паром, наблюдается при 112°C . Поэтому мы говорим, что при 112°C давление пара равно 1,5 атм.

Такой опыт можно повторить при любом внешнем давлении, при этом получится *кривая давления пара*, представленная на рис. 7.4, б. Отметим, что эту кривую можно использовать для предсказания точки кипения воды при любом давлении. Точка кипения — это температура, при которой жидкость и пар находятся в равновесии. Следовательно, чтобы найти точку кипения при давлении 1,5 атм, мы просто должны отыскать на диаграмме температуру, при которой давление пара воды равно этому значению: это будет 112°C . На высоте 10 000 футов, где давление 0,70 атм, вода кипит уже при 90°C .

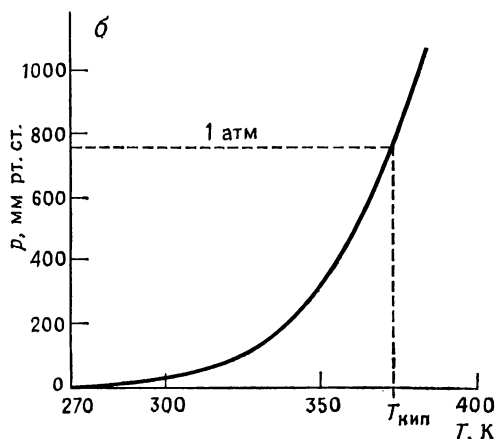
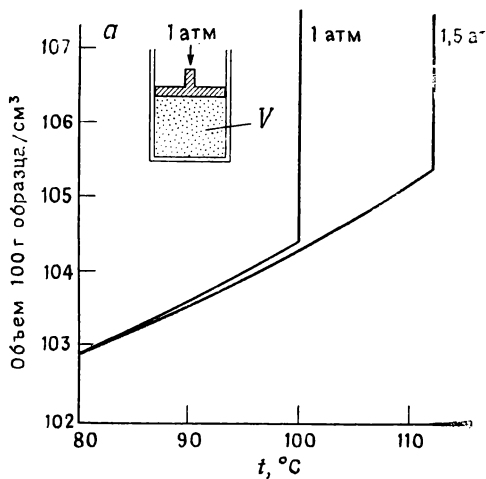


Рис. 7.4. Давление пара.

Вероятно, наиболее просто обсудить границу раздела с учетом наклона в каждой точке, поэтому мы начнем обсуждение с нахождения уравнения для dp/dT .

Предположим, что произведено изменение p и T на бесконечно малые величины, но так, чтобы две фазы остались в равновесии. Новые значения химических потенциалов все еще будут равны, и, следовательно, изменения $d\mu(\alpha; p, T)$ и $d\mu(\beta; p, T)$ должны быть равны. Мы знаем, как выразить бесконечно малое изменение μ через изменения давления и температуры [уравнение (6.2.1)], поэтому равенство

$$d\mu(\alpha; p, T) = d\mu(\beta; p, T)$$

означает, что

$$-S_m(\alpha) dT + V_m(\alpha) dp = -S_m(\beta) dT + V_m(\beta) dp,$$

где $S_m(\alpha)$ и $S_m(\beta)$ — молярные энтропии обеих фаз, а $V_m(\alpha)$ и $V_m(\beta)$ — их молярные объемы. Перестановка дает

$$\{V_m(\alpha) - V_m(\beta)\} dp = \{S_m(\alpha) - S_m(\beta)\} dT$$

или

$$dp/dT = \Delta S_m / \Delta V_m, \quad (7.2.1)$$

где $\Delta S_m = S_m(\alpha) - S_m(\beta)$ и $\Delta V_m = V_m(\alpha) - V_m(\beta)$. Этот важный термодинамический результат называется *уравнением Клапейрона*, оно точно и применимо к любому фазовому переходу.

Граница раздела твердое вещество — жидкость. Плавлению соответствует молярная энтальпия плавления $\Delta H_{пл, м}$, оно происходит

Рис. 7.5. Общая форма границ раздела фаз.



при некоторой температуре $T_{пл}$. Поэтому мольная энтропия плавления равна $\Delta H_{пл,м}/T_{пл}$, и, следовательно, уравнение Клапейрона имеет вид

$$dp/dT = \Delta H_{пл,м}/T_{пл} \Delta V_{пл,м},$$

где $\Delta V_{пл,м}$ — изменение мольного объема при плавлении. Энтальпия плавления положительна, изменение объема также положительно (за исключением некоторых редких, но важных случаев), но оно всегда невелико. Отсюда следует, что наклон dp/dT велик и обычно положителен (правда, иногда отрицателен). Последнее уравнение можно сразу же интегрировать, если предположить, что $\Delta H_{пл}$ и $\Delta V_{пл}$ не зависят ни от давления, ни от температуры (поскольку твердые и жидкие вещества не очень чувствительны к таким воздействиям). Уравнение кривой для равновесия твердое вещество — жидкость, т. е. границы раздела на фазовой диаграмме, в этом случае имеет вид

$$p = p^* + (\Delta H_{пл,м}/\Delta V_{пл,м}) \ln(T/T^*), \quad (7.2.2)$$

где p^* и T^* — давление и температура в некоторой точке на этой линии. Это уравнение позволяет изобразить границу раздела примерно так, как показано на рис. 7.5, а.

Пример (вопрос 4). Постройте кривую для равновесия лед — жидкость для воды при температурах между -1 и $+1$ °С. Какова точка замерзания воды при давлении 1500 атм ($1,5 \cdot 10^8$ Н/м²)?

Метод. На обе части вопроса можно ответить, пользуясь уравнением (7.2.2). В качестве фиксированных точек (p^* , T^*) берем тройную точку (0,006 атм, 273,16 К). Энтальпия плавления равна $\Delta H_{пл,м}$ (273 К) = 6,01 кДж/моль; предполагаем, что она постоянна в интересующем нас интервале температур. Для $\Delta V_{пл,м}$ берем значение $-1,7$ см³/моль, полученное из измерений плотности. Для ответа на вторую часть вопроса в качестве (p^* , T^*) берем общепринятую точку замерзания (1 атм, 273,15 К) и используем уравнение (7.2.2), чтобы найти T при $p = 1500$ атм.

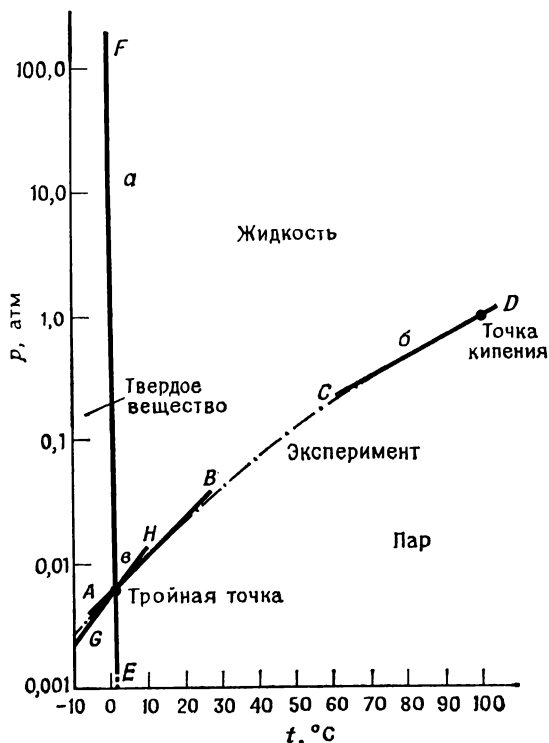


Рис. 7.6. Границы раздела фаз, рассчитанные на основании уравнений (7.2.2) (а), (7.2.4) (б) и (7.2.5) (в).

Ответ. Решение уравнения в нужном интервале дает следующие значения равновесного давления:

$t, ^\circ\text{C}$	-1,0	-0,5	0	0,5	1,0
$p, \text{атм}$	129	65,3	1,28	-62,6	-126

На рис. 7.6 это изображено линией EF. Для ответа на вторую часть вопроса делаем расчет:

$$\begin{aligned}
 T &= T^* \exp \left\{ (p - p^*) \frac{\Delta V_{\text{пл,м}}}{\Delta H_{\text{пл,м}}} \right\} = \\
 &= (273,15 \text{ K}) \exp \left\{ \frac{(1500 - 1) \times (1,013 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2) \times (-1,7 \text{ см}^3/\text{моль})}{6,01 \text{ кДж/моль}} \right\} = \\
 &= (273,15 \text{ K}) \exp(-0,043) = \\
 &= 261,7 \text{ K}, \quad \text{или} \quad -11,5 ^\circ\text{C}.
 \end{aligned}$$

Комментарий. Отметим уменьшение точки замерзания с давлением: молекулы воды занимают меньшее пространство, когда они упакованы, как в жидкой воде, поэтому лед при увеличении давления плавится. Мы предполагали, что $\Delta V_{\text{м}}$ постоянно.

Граница раздела жидкость — газ. Изменение энтропии при испарении определяется величиной энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп}}$. Если $\Delta V_{\text{исп, м}}$ — изменение мольного объема при испарении, то уравнение Клапейрона принимает вид

$$dp/dT = \Delta H_{\text{исп, м}} / T \Delta V_{\text{исп, м}},$$

где $\Delta H_{\text{исп, м}}$ положительно, а $\Delta V_{\text{исп, м}}$ также велико и всегда положительно. Следовательно, dp/dT много меньше, чем в предыдущем случае, но всегда положительно. Эту величину грубо можно оценить, если заменить $\Delta H_{\text{исп, м}}/T$ на постоянную Трутона (стр. 153), равную 84 Дж/(К·моль), и использовать для $\Delta V_{\text{исп, м}}$ мольный объем идеального газа (~ 30 дм³/моль). Это дает наклон 4×10^{-2} атм/К или наклон $dT/dp = 25$ К/атм, который означает, что изменение давления на 1 атм изменяет точку кипения на 25 К.

Наклон зависит от $\Delta V_{\text{исп, м}}$, а объем газа — от давления. Увеличение давления уменьшает $V(\text{газ})$ и поэтому также $\Delta V_{\text{исп}}$. Следовательно, dp/dT увеличивается с ростом p : вот почему кривая на рис. 7.5, б загибается вверх.

Более определенно о форме кривой давления пара можно судить, если учесть тот факт, что $\Delta V_{\text{исп, м}}$ можно заменить просто на $V_{\text{м}}$ (газ), так как $V_{\text{м}}$ (газ) значительно превышает $V_{\text{м}}$ (ж.). Если, кроме того, предположить, что газ ведет себя идеально, то $V_{\text{м}}$ (газ) можно заменить на RT/p . При этих условиях уравнение Клапейрона преобразуется к виду

$$\text{уравнение Клаузиуса—Клапейрона: } d(\ln p)/dT = \Delta H_{\text{исп, м}}/RT^2 \quad (7.2.3)^\circ$$

[мы применили соотношение $dx/x = d(\ln x)$]. Если предположить также, что $\Delta H_{\text{исп, м}}$ не зависит от температуры, то это уравнение интегрируется до

$$\ln p = \text{const} - \Delta H_{\text{исп, м}}/RT$$

или

$$p = p^* \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{исп, м}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right\}, \quad (7.2.4)^\circ$$

где p^* — давление пара при некоторой температуре T^* . Эта формула дает p — T -кривую, представляющую такие состояния системы, в которых жидкость и газ сосуществуют (рис. 7.5, б). Линия не распространяется за критическую температуру $T_{\text{к}}$, потому что выше этой температуры жидкой фазы не существует (см. гл. 1). Вместо того чтобы границу раздела жидкость — газ рассматривать на графике давление пара — температура, ее можно также рассмотреть на графике зависимости точки кипения от применяемого давления. *Условной точкой кипения* $T_{\text{кип}}$ считается температура, при которой давление пара равно 1 атм.

Пример (вопрос 5). Постройте кривую давления пара для воды между -5 и 100°C .

Метод. Можно использовать уравнение (7.2.4), приняв в качестве фиксированной точки (p^* , T^*) тройную точку (0,006 атм, 273,16 К) для температур в окрестностях этой точки и точку кипения (1 атм, 373 К) для температур, близких к этому значению. Для соответствующих областей можно принять $\Delta H_{исп,м}$ (273 К) = 45,05 кДж/моль и $\Delta H_{исп,м}$ (373 К) = 40,66 кДж/моль.

Ответ. Решение уравнения (7.2.4) для некоторых температур дает следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$	-5	0	5	10	20	30	70	80	90	100
$p, \text{атм}$	0,004	0,006	0,008	0,012	0,023	0,042	0,318	0,476	0,697	1,00

Эта кривая изображена на рис. 7.6 (линии AB и CD), где она сравнивается с экспериментальной кривой. (Отрицательная кривизна обусловлена использованием логарифмической шкалы.)

Комментарий. Отклонение рассчитанной кривой от экспериментальной является следствием пренебрежения температурной зависимостью энтальпии испарения. Отметим, что для получения энтальпии испарения при любой температуре можно было бы также использовать уравнение (7.2.3) в совокупности с экспериментальной кривой.

Граница раздела газ — твердое вещество. Единственное различие между этим и последним случаями состоит в замене энтальпии испарения на энтальпию сублимации. Приняв те же приближения, которые привели к уравнению Клаузиуса — Клапейрона, получаем следующее выражение для давления пара сублимации:

$$d(\ln p)/dT = \Delta H_{субл,м}/RT^2$$

или

$$p = p^* \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{субл,м}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right\}. \quad (7.2.5)^\circ$$

Поскольку молярная энтальпия сублимации $\Delta H_{субл,м}$ больше молярной энтальпии испарения, это уравнение должно давать график с большим наклоном. Это отражено линией, приведенной на рис. 7.5, в.

Пример (вопрос 5). Постройте линию равновесия фаз лед — пар в интервале от -10 до $+5^\circ\text{C}$, используя следующие данные: $\Delta H_{исп,м}$ (273 К) = 45,05 кДж/моль и $\Delta H_{пл,м}$ (273 К) = 6,01 кДж/моль.

Метод. Чтобы применить уравнение (7.2.5), нужно знать молярную энтальпию сублимации $\Delta H_{субл,м}$. Изменение твердое вещество → газ можно выразить в виде последовательности твердое вещество → жидкость → газ, и поэтому, поскольку энтальпия — это функция состояния, можно написать

$$\begin{aligned} \Delta H_{субл,м} &= H_m(\text{газ}) - H_m(\text{тв.}) = \\ &= H_m(\text{газ}) - H_m(\text{ж.}) + H_m(\text{ж.}) - H_m(\text{тв.}) = \Delta H_{исп,м} + \Delta H_{пл,м}. \end{aligned}$$

Тогда границы раздела фаз можно построить на основании уравнения (7.2.5). *Ответ.* Равновесное давление пара для данного интервала температур таково:

$t, ^\circ\text{C}$	-10	-5	0	5
$p, \text{атм}$	0,0026	0,0039	0,0060	0,0090

Эти результаты графически изображены на рис. 7.6 (линия GH), где они сравниваются с экспериментальной кривой.

Комментарий. Небольшое отклонение является результатом предположения, что энтальпия сублимации постоянна.

Равновесие твердое вещество — жидкость — газ. В некоторой точке твердая, жидкая и газовая фазы могут сосуществовать в равновесии. Эта точка определяется значениями p и T , при которых все три химических потенциала равны. Геометрически она находится на пересечении трех граничных кривых (рис. 7.5), ее называют *тройной точкой*. Очень важно заметить, что положением тройной точки чистого вещества мы абсолютно не можем управлять. Она находится при строго определенных давлении и температуре. Например, в случае воды ее положение соответствует температуре 273,1600 К (на 0,0098 К выше точки льда при 1 атм) и давлению 4,58 мм рт. ст. Ни при какой другой комбинации давления и температуры три фазы не сосуществуют.

Это свойство позволяет использовать тройную точку в качестве хорошей неизменяющейся точки при построении температурной шкалы.

7.3. Первое знакомство с правилом фаз

Если имеется только *одна фаза*, то обе величины p и T могут изменяться независимо в некотором интервале, не вызывая фазового изменения. Говорят, что такая система *бивариантна*, так как обе переменные p и T могут изменяться независимо. Другим способом выражения этого является утверждение, что в данном случае имеются две *степени свободы*, или *вариантность* $F=2$.

Если имеются две фазы в равновесии, то независимо может меняться только одна из переменных. В этом смысл граничных линий на рис. 7.5. Если в качестве переменной взять температуру, то не будет никакой свободы в выборе давления при условии, что требуется сосуществование двух фаз. Когда имеются две фазы, система *моновариантна*; она имеет одну степень свободы; $F=1$.

Если имеются три фазы, то нет свободы в выборе ни давления, ни температуры. Система *инвариантна*, она не имеет степеней свободы; $F=0$.

Если число фаз обозначить через P , то эти наблюдения суммируются формулой

$$F=3-P. \quad (7.3.1)$$

Это и есть *правило фаз* для системы, содержащей только один компонент.

Полезно вывести правило фаз через уравнения, связывающие химические потенциалы фаз. Когда имеется лишь одна фаза, ее химический потенциал может изменяться при изменении p и T . Когда имеются две фазы α , β , в равенстве $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$

p является функцией T , и поэтому существует лишь одна степень свободы. Когда в равновесии находятся три фазы α , β , γ , имеются три равенства (но одно из них лишнее, так как $A=B$, $B=C$ означает, что $A=C$) и система двух уравнений $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$ и $\mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$ имеет решение только при фиксированных значениях p и T . Мы видим, что число степеней свободы отражает число уравнений, в которые входят давление и температура: чем больше уравнений, тем меньше вариантность. Эта интерпретация послужит основой для вывода полного правила фаз в гл. 10.

7.4. Четыре реальные системы

Фазовая диаграмма для воды изображена на рис. 7.7. Линия жидкость—газ отражает давление пара при любой температуре и точку кипения при любом давлении. Граница раздела твердое вещество—жидкость показывает, как точка замерзания зависит от температуры, и, как видно из диаграммы, чтобы вызвать любое значительное по величине изменение, необходимы огромные давления. Заметим, что эта линия имеет обратный наклон (градиент отрицателен), а это значит, что точка замерзания понижается с повышением давления. Термодинамическая причина этого состоит в том, что лед при плавлении сжимается, так что ΔV отрицательно (см. пример на стр. 200). На молекулярном уровне причина уменьшения объема при плавлении обусловлена очень рыхлой структурой кристаллов льда—молекулы воды удалены друг от друга (а также связаны друг с другом) за счет водородных связей, но при плавлении эта структура частично разрушается.

Далеко за пределами шкалы, вверху диаграммы, при высоких давлениях есть несколько переходов между твердыми фазами, где одна форма льда превращается в другую из-за того, что давление видоизменяет связи вода—вода. Некоторые из этих форм льда (они называются лед-II, III, V, VI и VII; существование льда-IV оказалось иллюзией) имеют высокие точки плавления. Например, лед-VII плавится при 100°C , но он существует только тогда, когда давление превышает 25 000 атм.

Еще совсем недавно думали, что существует и другая форма жидкой воды. О существовании этой новой фазы сообщалось из разных лабораторий, и, если бы эти сообщения подтвердились, нужно было бы ввести еще одну границу раздела в области жидкости на рис. 7.7. К сожалению, было показано, что на этих опытах отрицательно сказались наличие примесей, и существование поливоды оказалось еще одной иллюзией.

На рис. 7.8 дана фазовая диаграмма для двуокиси углерода. Особенности, которые следует отметить, включают ортодоксальный наклон границы раздела твердое вещество—жидкость, который указывает, что точка замерзания повышается с ростом давления.

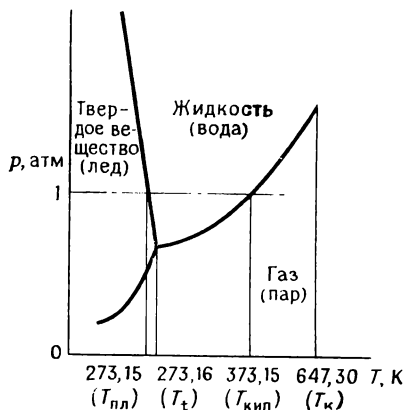


Рис. 7.7. Фазовая диаграмма для воды.



Рис. 7.8. Фазовая диаграмма для двуокиси углерода.

Отметим также, что при 1 атм равновесие жидкость — газ не может существовать независимо от температуры. Это значит, что твердая двуокись углерода, если ее оставить на открытом воздухе, будет сублимироваться. Чтобы образовалась жидкая двуокись углерода, необходимо давление по крайней мере 5,11 атм. Баллоны с двуокисью углерода обычно содержат жидкость; при комнатной температуре давление пара этой жидкости равно 67 атм. Когда пар двуокиси углерода выпускается через сопло, он охлаждается из-за эффекта Джоуля — Томсона, но вследствие того, что пар выпускается в среду с давлением 1 атм, он конденсируется в тонкодисперсную твердую фазу, или «снег».

Фазовая диаграмма для углерода приведена на рис. 7.9. Она плохо изучена, поскольку разные фазы становятся стабильными при экстремальных температурах и давлениях, и поэтому получить эти данные — очень трудная экспериментальная проблема. Например, газообразный углерод — стабильная фаза только при температурах, близких к 4000 К. Чтобы получить жидкий углерод, нужно работать примерно при 4500 К и давлении 1000 атм или попытаться достигнуть 10^6 атм при 2000 К. По сравнению с этим изготовление алмазов — довольно несложная проблема, так как алмазная фаза становится стабильной при 10^4 атм и 1000 К. Небольшие алмазы были синтезированы, однако фазовая диаграмма не вскрывает всю проблему в целом. Важным фактором является скорость процесса, она возрастает в более экстремальных условиях. Чистый графит переходит в алмаз с приемлемой скоростью при 200 000 атм и 4000 К, но, за исключением природных вулканов, в таких условиях прежде всего разрушается аппаратура для полу-

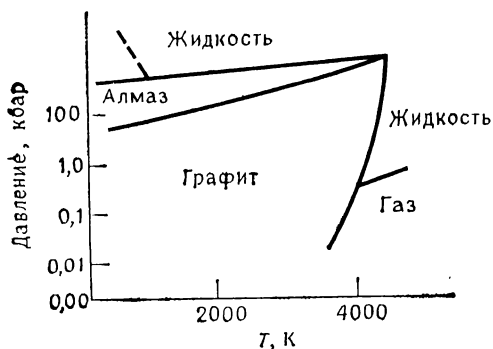


Рис. 7.9. Фазовая диаграмма для углерода.

нения алмазов. Поэтому в промышленных синтезах алмазов добавляются катализаторы, и превращение происходит при 70 000 атм и 2300 К, а эти условия вполне достижимы. В промышленных и природных алмазах обнаружены примеси металлических катализаторов.

Фазовая диаграмма для гелия изображена на рис. 7.10. При очень низких температурах на ней видны аномалии. Первая наблюдаемая особенность состоит в том, что твердая и газовая фазы никогда не бывают в равновесии, даже при самых низких температурах, которые могут быть достигнуты (10^{-6} К). Это следствие того, что атомы гелия настолько легки, что они колеблются с большой амплитудой даже при очень низких температурах, и твердый гелий просто «растряхивает» себя на атомы. Твердый гелий получить можно, но только если удерживать атомы вместе путем применения давления.

Если образец является изотопически чистым ${}^4\text{He}$, то происходит фазовый переход по λ -линии (лямбда-линия; причина такого названия будет объяснена в следующем разделе). Жидкая фаза, обозначаемая как He-I, ведет себя подобно нормальной жидкости.

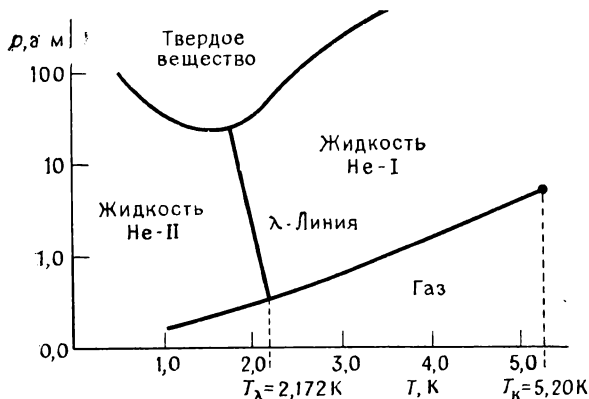


Рис. 7.10. Фазовая диаграмма для гелия.

Другая жидкая фаза, He-II, обладает сверхтекучестью и не имеет вязкости.

Фазовая диаграмма для изотопа ^3He совершенно аналогична диаграмме для ^4He , однако до недавнего времени думали, что этот изотоп не имеет λ -линии, а имеет лишь одну жидкую фазу. Недавно проведенные наблюдения показали, что сверхтекучая фаза на самом деле существует, но еще нужно получить дополнительные доказательства.

7.5. Дополнительные замечания о фазовых переходах

Обычные фазовые переходы, подобные плавлению и кипению, сопровождаются изменениями энтальпии и объема. Градиент химического потенциала — это мольная энтропия или мольный объем (стр. 197), и поэтому в точке перехода

$$\Delta V_m = (\partial\mu/\partial p)_T = [\partial\mu(\beta)/\partial p]_T - [\partial\mu(\alpha)/\partial p]_T \neq 0,$$

$$\Delta H_m = T\Delta S_m = -T(\partial\Delta\mu/\partial T)_p = -T\{[\partial\mu(\beta)/\partial T]_p - [\partial\mu(\alpha)/\partial T]_p\} \neq 0.$$

Поскольку и ΔV_m и ΔH_m не равны нулю, $(\partial\mu/\partial p)_T$ и $(\partial\mu/\partial T)_p$ имеют разные значения для противоположных направлений перехода; другими словами, производные химического потенциала являются разрывной функцией. Это служит основанием для термина *фазовый переход первого порядка* (рис. 7.11, а).

Изменение наклона μ имеет и другой смысл. Теплоемкость C_p — это градиент H по отношению к температуре. Если H изменяется с разрывом при температуре перехода, то ее градиент в этой точке должен быть бесконечно большим (H должна увеличиться на определенную величину в бесконечно малом интервале температуры, рис. 7.11, а). Физическая причина этого состояния в том, что добавление теплоты к системе при температуре перехода используется на осуществление перехода, а не на повышение температуры системы (например, вода, кипящая в чайнике). Отсюда следует, что переход первого порядка характеризуется бесконечно большой теплоемкостью в точке перехода.

Переход первого порядка имеет разрыв в первой производной химического потенциала. По-видимому, мог бы существовать и *фазовый переход второго порядка*, для которого первая производная — непрерывная функция, но вторая производная — разрывная функция. Если градиент μ непрерывен, то энтропия и объем системы не изменяются при осуществлении перехода. Если фазовый переход не имеет энтропии, то он не имеет и энтальпии. Таким образом, переход второго порядка не обладает скрытой теплотой (рис.

7.11, б). Тем не менее теплоемкость еще может изменяться в зависимости от направления перехода. Это показано на рис. 7.11, б).

Считалось, что существует много примеров переходов второго порядка, однако, чем ближе к точке перехода проводились эксперименты, тем выше становилась теплоемкость. Только при переходах проводимость — сверхпроводимость теплоемкость действительно изменялась на конечную величину. Переходы, которые не являются переходом первого порядка, но имеют бесконечно большую теплоемкость в точке перехода, — это переход упорядочивание — разупорядочивание в сплавах, возникновение ферромагнетизма и

переход текучесть — сверхтекучесть для гелия. Хотя теплоемкость стремится к бесконечности (имеет «странность»), эти переходы отличаются от процессов первого порядка, так как теплоемкость изменяется не резким скачком, а начинает возрастать задолго до достижения точки перехода. Сравним рис. 7.11 и 7.12. Форма кривой теплоемкости на рис. 7.12 напоминает греческую букву λ , и поэтому такой переход назван λ -переходом. Термодинамически λ -переходы характеризуются непрерывным

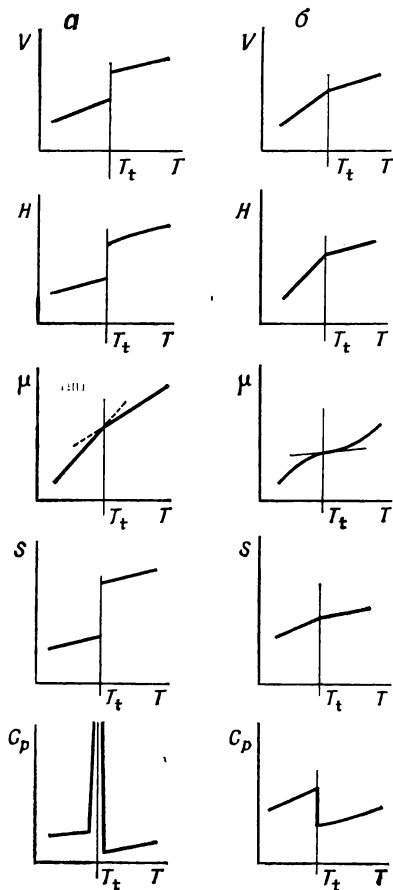


Рис. 7.11. Изменения термодинамических параметров при фазовых переходах первого (а) и второго (б) порядков.

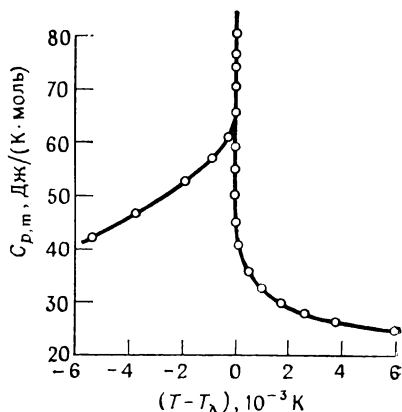


Рис. 7.12. λ -Кривая для гелия.

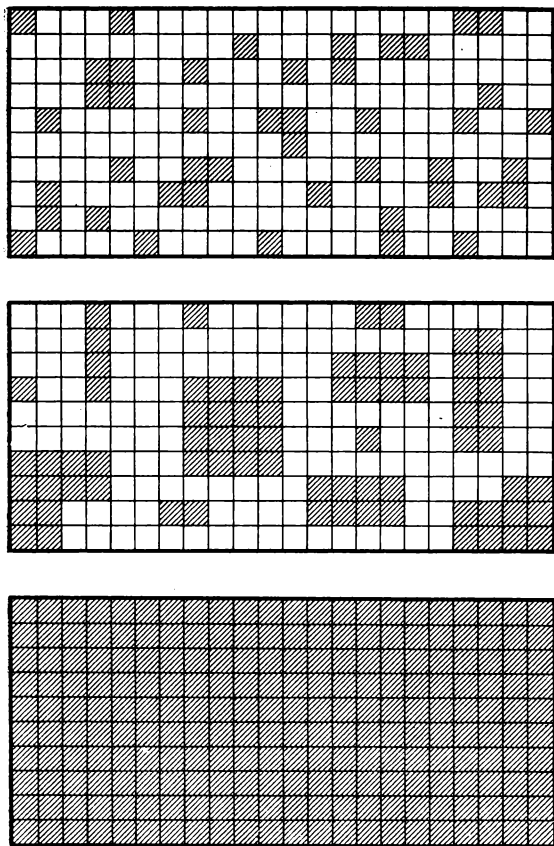


Рис. 7.13. Микроскопическая структура перехода упорядочивание — разупорядочивание.

градиентом μ ; это значит, что энтропия и объем остаются постоянными при переходе и что изменения энтальпии не происходит.

Вероятно, λ -переходы понять легче, чем переходы первого порядка. Быстрый, но непрерывный подъем кривой теплоемкости показывает, что система находится в процессе реорганизации задолго до достижения истинной температуры перехода. Этот процесс можно обрисовать как кооперативный процесс, в котором области новой фазы начинают образовываться в разных частях старой фазы и присутствие упорядоченного домена в одной области способствует образованию более упорядоченных доменов. На рис. 7.13 представлены три стадии этого процесса.

7.6. Практический вопрос: достижение низких температур

Чтобы изучать некоторые фазовые переходы, необходимо охладить систему, часто до очень низких температур. В данном разделе мы увидим, как это делается.

Газы могут быть сжижены путем расширения Джоуля — Томсона ниже их температуры инверсии, и можно достичь температур вплоть до ~ 4 К (точка кипения гелия) без особых трудностей. Заставляя жидкий гелий испаряться путем быстрого перекачивания через трубки большого диаметра, можно достичь температур даже ниже 4 К, так как при испарении гелий должен отбирать скрытую теплоту от охлаждаемого объекта. Можно достичь температур около 1 К, однако при 0,7 К образуется сверхтекучая фаза и процессу охлаждения будет мешать «расползание» гелия вокруг аппарата.

В данном разделе мы рассмотрим два аспекта охлаждения. Один из них — это общая термодинамическая проблема расхода энергии на отбор теплоты от системы. Мы проанализируем совершенно общий случай; рефрижерация может быть конечной стадией охлаждения до 10^{-6} К от 10^{-5} К или служить для кондиционирования воздуха в обычной комнате. Другой аспект — это метод получения исключительно низких температур, по существу до абсолютного нуля.

Энергетика рефрижерации. Переход теплоты от холодного тела к более теплomu приемнику не является естественным, спонтанным процессом, и поэтому для его осуществления необходимо затратить работу. Количество работы, требуемое для отбора данного количества теплоты q_c , можно выразить через коэффициент эффективности $s = q_c/\omega$. В этом разделе мы рассчитаем оптимальный возможный коэффициент эффективности s_0 , который соответствует наименьшей возможной работе, необходимой для отбора данного количества теплоты.

Если от тела отбирается количество теплоты q_c и в этом процессе производит-

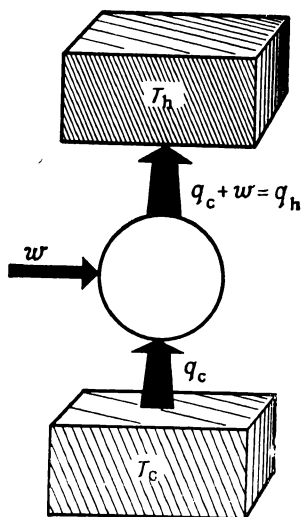


Рис. 7.14. Поток работы и теплоты в рефрижераторе.

ся количество работ ω , то количество теплоты, которое рассеивается в горячем приемнике (например, в комнате), должно быть равно $q_c + \omega$. Это проиллюстрировано на рис. 7.14. Таким образом, $\omega = q_h - q_c$, где q_h — количество теплоты, передаваемое горячему приемнику, а следовательно,

$$1/c = \omega/q_c = (q_h - q_c)/q_c = (q_h/q_c) - 1.$$

Рефрижератор наиболее эффективен, когда он работает обратимо, поскольку в этом случае ω минимальна. Поэтому оптимальный коэффициент эффективности дается формулой

$$1/c_0 = (q_h/q_c)_{\text{обр}} - 1,$$

где индекс «обр» указывает, что теплоты q_h и q_c переходят обратимо.

Чтобы теперь связать $(q_h/q_c)_{\text{обр}}$ с температурами T_h и T_c горячей и холодной частей аппарата, используем второй закон термодинамики. Энтропия холодного объекта при отборе от него тепла изменяется на величину $(-q_c/T_c)_{\text{обр}}$, а энтропия горячего приемника увеличивается на $(q_h/T_h)_{\text{обр}}$. Но поскольку процесс в целом обратим, суммарная энтропия равна нулю. Поэтому

$$\Delta S = (q_h/T_h)_{\text{обр}} - (q_c/T_c)_{\text{обр}} = 0$$

или

$$(q_h/q_c)_{\text{обр}} = (T_h/T_c).$$

Следовательно, коэффициент эффективности идеального рефрижератора, работающего между температурами T_c и T_h , равен

$$c_0 = T_c / (T_h - T_c). \quad (7.6.1)_r$$

Коэффициент эффективности определяется условиями (T_h и T_c), а не типом рефрижератора, за исключением требования, чтобы он был идеальным. Обычные рефрижераторы имеют эффективность меньше идеального, и поэтому их коэффициенты эффективности меньше только что рассчитанного c_0 .

Пример (вопрос 9). Предполагая идеальную термодинамическую эффективность, рассчитайте количество работы, необходимое, чтобы: а) заморозить 100 г воды при 0°C и температуре окружающей среды 25°C ; б) отобрать то же самое количество теплоты от тела при 10^{-5} К и температуре окружающей среды 1 К.

Метод. Коэффициент эффективности c_0 можно рассчитать из уравнения (7.6.1) на основе температур горячего и холодного тел. Количество работы, необходимое для отбора количества теплоты q , равно $\omega_0 = q/c_0$. Количество теплоты, которое нужно изъять, чтобы заморозить 100 г воды при 0°C , — это энтальпия плавления $n\Delta H_{\text{пл,м}}$; $\Delta H_{\text{пл,м}} = 6,01$ кДж/моль.

Ответ. а) $T_h = 298$ К, $T_c = 273$ К, поэтому $c_0 = (273 \text{ К}) / [(298 \text{ К}) - (273 \text{ К})] = 10,9$.

б) $T_h = 1$ К, $T_c = 10^{-5}$ К, поэтому $c_0 \approx 10^{-5}$.

Количество теплоты, которое нужно отобрать, равно $q = (100 \text{ г} / 18 \text{ г/моль}) \times (6,01 \text{ кДж/моль}) = 33,4$ кДж. Поэтому минимальная работа составляет

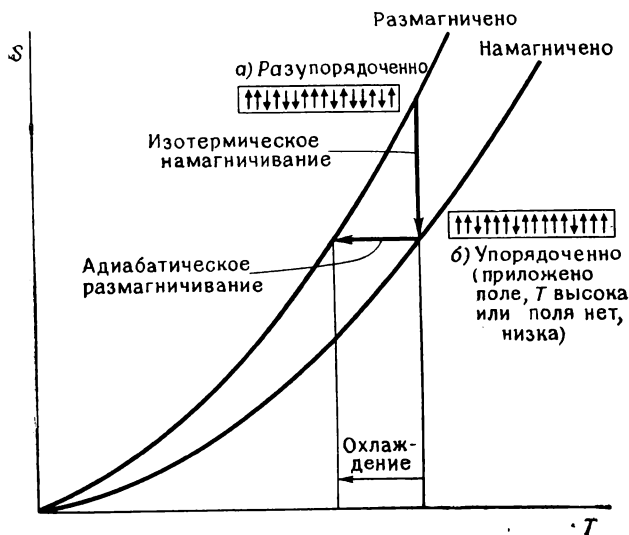


Рис. 7.15. Метод достижения очень низких температур путем адиабатического размагничивания.

а) $\omega_0 = (33,4 \text{ кДж})/10,9 = 3,05 \text{ кДж},$

б) $\omega_0 = (33,4 \text{ кДж})/10^{-5} = 33,4 \cdot 10^5 \text{ кДж}.$

Комментарий. Работа ω_0 минимальна; реальные рефрижераторы термодинамически менее совершенны, и поэтому необходимо затратить большую работу. На практике очень низкие температуры достигаются с гораздо меньшим количеством вещества, чем подразумевается в (б).

Коэффициент эффективности рефрижераторов при очень низких температурах чрезвычайно мал, а при абсолютном нуле полностью исчезает. Например, если горячий приемник находится при 1 К, а охлаждаемый объект — при 10^{-5} К, идеальный коэффициент эффективности равен лишь 10^{-5} , и поэтому для отбора только 1 Дж теплоты нужно проделать 100 кДж работы. Какова бы ни была температура приемника (если он сам не находится при абсолютном нуле), коэффициент эффективности обращается в нуль, когда температура холодного тела приближается к 0 К. Таким образом, для достижения абсолютного нуля необходимо бесконечно большое количество работы, т. е. абсолютный нуль недостижим.

Адиабатическое размагничивание: путь к абсолютному нулю. Хотя абсолютный нуль не может быть достигнут, мировой рекорд установлен при $5 \cdot 10^{-7}$ К. Принципиальным методом достижения таких низких температур является адиабатическое размагничивание.

В части 2 мы увидим, что магнитные свойства возникают из-за того, что электроны ведут себя как крошечные магниты. В нормальных условиях эти магнитики ориентированы беспорядочно,

но в магнитном поле большая доля их направлена вдоль поля (рис. 7.15). С точки зрения термодинамики наложение магнитного поля понижает энергию системы вследствие того, что при этом индуцируется упорядоченность.

Процесс рефрижерации происходит следующим образом. Образец некоторого магнитного комплекса переходного металла (например, сульфата гадолиния) охлаждается примерно до 1 К уже описанным способом. Затем он намагничивается путем наложения сильного поля. Намагничивание проводится при нахождении образца в холодной бане, поэтому этот процесс изотермичен. Магнитные моменты электронов выстраиваются в линию, и, таким образом, энтропия падает (рис. 7.15, б). Затем прерывают тепловой контакт между образцом и баней и магнитное поле уменьшают до нуля. Поскольку на этой последней адиабатической стадии нет теплового потока, энтропия остается постоянной. В конце этой стадии магнитное поле отсутствует, но магнетики еще имеют свою первоначальную упорядоченную ориентацию. Эта ориентация в отсутствие поля соответствует более низкой температуре (рис. 7.15). Следовательно, стадия адиабатического размагничивания приводит к охлаждению системы.

Если вместо магнитных моментов электронов использовать магнитные моменты ядер ионов, то можно достигнуть еще более низких температур. Процесс адиабатического ядерного размагничивания основан на том же принципе, что и электронный метод; он является методом, с помощью которого был установлен указанный выше мировой рекорд.

7.7. Область между фазами: поверхности

В данном разделе мы рассмотрим межфазную область, где кончается одна фаза и начинается другая. Мы обратим внимание на поверхность газ — жидкость, которая интересна из-за своей большой мобильности.

В жидкости молекулы удерживаются вместе. Следовательно, молекула в объеме молекул имеет более низкую потенциальную энергию, чем свободная молекула в газе. Когда молекула находится на поверхности, ее энергия имеет промежуточное значение между энергией свободной молекулы и энергией молекулы внутри объема. Ее потенциальная энергия понизилась бы, если бы она двигалась в глубину объема, и поэтому такие молекулы испытывают действие силы, которая направлена так, чтобы двигать их в глубь объема. Это сила притяжения, она называется натяжением или *поверхностным натяжением* (рис. 7.16).

Жидкости принимают форму, соответствующую минимальной площади поверхности, так как при этом максимальное число молекул относится к «объемным молекулам», а не к «поверхностным

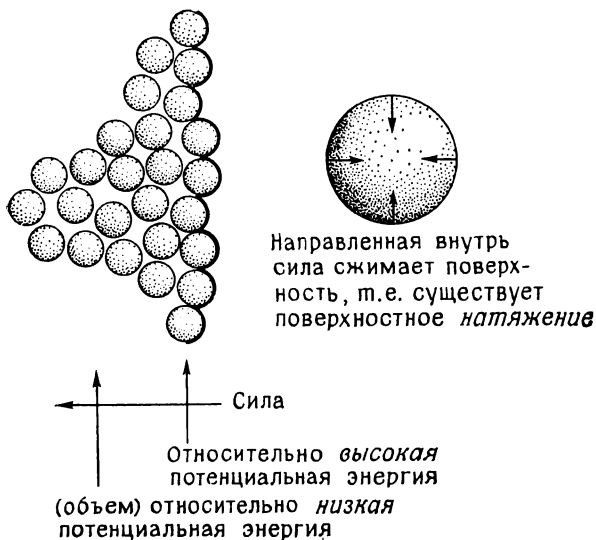


Рис. 7.16. Микроскопические причины поверхностного натяжения.

молекулам». По этой причине капельки являются сферическими, поскольку сфера — это геометрическое тело с наименьшим отношением поверхности/объем. Некоторые другие силы могут нарушать идеальную форму, в частности гравитационные силы могут расплющивать сферы, превращая их в лужи и океаны. Тем не менее на форму всегда влияет тенденция к приобретению минимальной площади поверхности.

Поверхностные эффекты можно выразить на языке химических потенциалов. Изменение поверхности системы сопровождается

Таблица 7.1

Поверхностное натяжение жидкостей при 20 °С

	γ , Н/м
Вода	$7,275 \cdot 10^{-2}$ ($5,89 \cdot 10^{-2}$ при 100 °С)
Бензол	$2,886 \cdot 10^{-2}$
n-Гексан	$1,843 \cdot 10^{-2}$
CCl ₄	$2,695 \cdot 10^{-2}$
CH ₃ CH ₂ OH	$2,23 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	$1,701 \cdot 10^{-2}$
Hg	$47,00 \cdot 10^{-2}$

продельванием работы, и поэтому можно говорить о некотором вкладе dw . Работа, включающая образование поверхности площадью $d\sigma$ (σ — греческая буква «сигма»), пропорциональна площади образующейся поверхности, следовательно,

$$dw = \gamma d\sigma, \quad (7.7.1)$$

где γ — коэффициент, известный как поверхностное натяжение вещества (эти коэффициенты приведены в табл. 7.1).

Работа образования поверхности является дополнительной к pV -работе, и поэтому мы должны рассматривать ее как вклад в функцию Гиббса системы [напомним, что dG нужно отождествлять с максимальным количеством полезной работы, см. уравнение (5.3.10)]. Таким образом, при наличии системы с меняющейся поверхностью химический потенциал изменяется согласно уравнению

$$d\mu = -SdT + Vdp + \gamma d\sigma. \quad (7.7.2)$$

В этом состоит связь с термодинамикой, и утверждение, что системы стремятся к меньшим химическим потенциалам, можно применить и к уравнению (7.7.2). Например, при постоянных температуре и давлении можно достигнуть более низкого химического потенциала, если уменьшить площадь. Условие естественного изменения $d\mu < 0$ означает, что $d\sigma < 0$, т. е. поверхности имеют естественную тенденцию к сжатию. Это более формальный путь выражения того, что мы уже описали.

Пузыри и капли. Под пузырями мы понимаем либо обычные пузыри, в которых воздух или пар заключены в тонкую пленку, либо полости в жидкости, заполненные паром. Капли — это шарики жидкости, находящиеся в равновесии с ее паром. Принципиальное различие между обычными пузырями и полостями только одно: первые имеют две поверхности, а вторые — одну. Подход к рассмотрению в обоих случаях во многом одинаков, однако в случае обычных пузырей не нужно забывать о множителе 2 (который учитывает большую площадь поверхности).

Пузыри находятся в равновесии, поскольку тенденция к уменьшению площади их поверхности уравновешивается возрастанием внутреннего давления. Наиболее легкий путь установить, как внутреннее давление зависит от радиуса, состоит в определении условия баланса между силами, стремящимися расширить пузырь, и силами, стремящимися его сжать. Если давление внутри пузыря p_{in} , а радиус r , то общая направленная наружу сила равна $4\pi r^2 p_{in}$. Сила, направленная внутрь, является суммой внешнего давления p_{out} и поверхностного натяжения. Мы знаем, что энергия поверхности площадью σ равна $\gamma\sigma$, или $4\pi r^2\gamma$, если пузырь является сферической полостью, и, чтобы найти эту силу, мы рассчитываем работу, необходимую для растягивания данной поверхности на dr ; она

точно равна $d(\gamma\sigma)$, или $\delta\pi\gamma dr$. Но работа есть произведение (сила) \times (расстояние), и поэтому сила, препятствующая растяжению на расстояние dr при этом радиусе, равна $\delta\pi\gamma r$. Баланс этих сил дает

$$4\pi r^2 p_{\text{in}} = 4\pi r^2 p_{\text{out}} + 8\pi\gamma r$$

или

$$p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = 2\gamma/r. \quad (7.7.3)$$

Это простое соотношение называется *уравнением Лапласа*.

Мы видим, что давление внутри искривленной поверхности всегда больше наружного давления, но эта разность падает до нуля, если радиус кривизны становится бесконечно большим (в случае плоской поверхности). Небольшие пузырьки имеют очень небольшой радиус кривизны, и поэтому разность давлений для них велика. Например, для пузырька в шампанском радиусом 0,1 мм разность давлений равна

$$p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = 2(7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}) / (10^{-4} \text{ м}) = 1400 \text{ Н/м}^2,$$

т. е. он может держать на себе столб воды около 10 см.

Термодинамические свойства пузырьков и капель можно установить, изучая последствия увеличения давления внутри искривленной поверхности. Вначале покажем, что всегда, когда увеличивается давление на жидкость, давление ее пара также возрастает. В термодинамическом смысле увеличение давления соответствует увеличению энтальпии жидкости (через член pV в выражении для H) и, следовательно, увеличению ее химического потенциала. На практике увеличение давления можно осуществить или искривлением поверхности жидкости (например, в пузырьке), или введением инертного газа в герметически закрытый контейнер. Последний метод осложнен тем, что оказывающий давление газ может растворяться.

При равновесии химические потенциалы пара и жидкости равны. Поэтому любое изменение одного потенциала равно изменению другого: $d\mu(\text{газ}) = d\mu(\text{ж.})$. Пусть давление на систему увеличивается. Если давление на жидкость изменяется на $dp(\text{ж.})$, то изменение давления ее пара $dp(\text{газ})$ будет таким, что

$$V_{\text{m}}(\text{газ}) dp(\text{газ}) = V_{\text{m}}(\text{ж.}) dp(\text{ж.}) \quad (T \text{ постоянна}).$$

Поскольку обычно пар считается идеальным, $V_{\text{m}}(\text{газ}) = RT/p(\text{газ})$. Тогда

$$dp(\text{газ})/p(\text{газ}) = V_{\text{m}}(\text{ж.}) dp(\text{ж.})/RT.$$

Это выражение можно проинтегрировать от некоторого давления жидкости $p^*(\text{ж.})$ до интересующего нас давления $p(\text{ж.})$, когда давление пара изменяется от $p^*(\text{газ})$ до $p(\text{газ})$. Если предполо-

жить, что объем жидкости не сильно меняется в интервале интегрирования, то получаем

$$p(\text{газ}) = p^*(\text{газ}) \exp\{V_m(\text{ж.}) [p(\text{ж.}) - p^*(\text{ж.})]/RT\}. \quad (7.7.4)^*$$

Эта формула показывает, что давление пара возрастает, когда увеличивается давление на жидкость.

Одним из путей увеличения давления на жидкость является диспергирование ее на капли. Разность давлений на внутренней и внешней сторонах искривленной поверхности равна $2\gamma/r$, и поэтому подстановка в последнее выражение дает

$$\text{уравнение Кельвина: } p(\text{туман}) = p(\text{в объеме}) \exp\{2\gamma V_m(\text{ж.})/rRT\}, \quad (7.7.5)^\circ$$

где $p(\text{туман})$ — давление пара образца тумана с радиусом капелек r , а $p(\text{в объеме})$ — давление пара, соответствующее плоской поверхности того же вещества.

Сразу же можно написать аналогичное выражение для давления пара жидкости внутри пузырьков. Давление жидкости, окружающей полость, меньше давления пара в пузырьке. Легко видеть, что в последнем уравнении необходимо лишь поменять знак экспоненты:

$$p(\text{пузырьки}) = p(\text{в объеме}) \exp\{-2\gamma V_m(\text{ж.})/rRT\}. \quad (7.7.6)^\circ$$

Ни один из эффектов не является очень большим, но оба имеют важные последствия. В случае капелек воды радиусом 10^{-3} и 10^{-6} мм отношение $p(\text{туман})/p(\text{в объеме})$ при комнатной температуре равно соответственно 1,001 и 2,95. Последняя цифра обманчива, потому что при таком радиусе капелек их диаметр равен приблизительно лишь 40 молекулярным диаметрам, и поэтому расчет является сомнительным.

Пример (вопрос 12). Рассчитайте давление пара внутри пузырька водяного пара и снаружи капли воды, если в каждом случае радиус равен 10 нм. При 298 К поверхностное натяжение воды равно 72,0 мН/м, а давление пара для плоской поверхности составляет $3,167 \cdot 10^{-3}$ Н/м².

Метод. Чтобы рассчитать давление пара на искривленную поверхность, используем уравнения (7.7.5) и (7.7.6). Молярный объем жидкой воды равен $18,0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Ответ. Оба выражения включают величину

$$2\gamma V_m(\text{ж.})/rRT = \frac{2 \times (7,20 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}) \times (1,80 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль})}{(10^{-8} \text{ м}) \times [8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \times (298 \text{ К})} = 0,105.$$

Давление $3,167 \cdot 10^3$ Н/м² эквивалентно $3,126 \cdot 10^{-2}$ атм. Поэтому из уравнения (7.7.5):

$$p(\text{в объеме}) = (3,126 \cdot 10^{-2} \text{ атм}) \exp(0,105) = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ атм},$$

а из уравнения (7.7.6):

$$p(\text{пузырьки}) = (3,126 \cdot 10^{-2} \text{ атм}) \exp(-0,105) = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ атм}.$$

Комментарий. Возникает вопрос, действительно ли к капелькам указанного размера применим такой расчет, ибо они содержат лишь несколько молекул? Однако порядок величины давления пара примерно верен.

Важное следствие увеличения давления пара капелек состоит в стабилизирующем влиянии, которое оно оказывает при конденсации газа в жидкость. Рассмотрим образование облака. Теплый, влажный воздух поднимается в более холодные, более высокие слои атмосферы. На некоторой высоте температура настолько понижается, что пар становится термодинамически нестабильным по отношению к жидкости, и при сжижении водяного пара образуется облако. Начальный процесс конденсации можно представить как слипание «роев» молекул воды в микроскопические капельки. Однако мало вероятно, чтобы эти «рои» были очень большими, а из сказанного выше мы знаем, что это будет увеличивать давление пара. Поэтому вместо роста капли испаряется. Этот эффект стабилизирует пар, так как начальная тенденция к конденсации приводит в действие механизм испарения.

Облака действительно образуются, что должно иметь какой-то механизм. Это затруднение преодолевается двумя процессами. Первый состоит в том, что достаточно большое число молекул может слипнуться в настолько большие капли, что эффект испарения не успеет подействовать перед тем, как капли сольются в большие коллективы молекул и настолько увеличат свой радиус, что обратного испарения не будет. Шанс образования одного из таких центров *нуклеации* мал, и поэтому этот механизм не является доминирующим в образовании дождя. Второй процесс связан с присутствием загрязнений частичками пыли или других типов *посторонних частиц*. Они действуют в качестве центров конденсации, и водяные пары могут конденсироваться на них. Наблюдение, что дождь более вероятен в рабочие дни недели, чем в нерабочие, по-видимому, отражает влияние содержания промышленной пыли и ее нуклеационную активность. *Камера Вильсона* работает по принципу нуклеации. В очень чистой среде перенасыщенная смесь воздуха и водяных паров не конденсируется, но, когда через нее проходит ионизирующее излучение в форме некоторых заряженных элементарных частиц, ионы, образуясь на его пути, действуют как центры конденсации и очерчиваются траектория в виде полоски сконденсированной воды. По подобному принципу работает водородная *пузырьковая камера*, но в этом случае ее действие состоит в нуклеации перегретого водорода.

Охлаждение водяных паров может привести к системе, в которой вода существует в виде пара, хотя его химический потенциал выше химического потенциала жидкости. То же может произойти и для других жидкостей, и тогда говорят, что термодинамически нестабильная паровая фаза является *перенасыщенной*. Жидкости также могут переохлаждаться ниже температуры замерзания, так

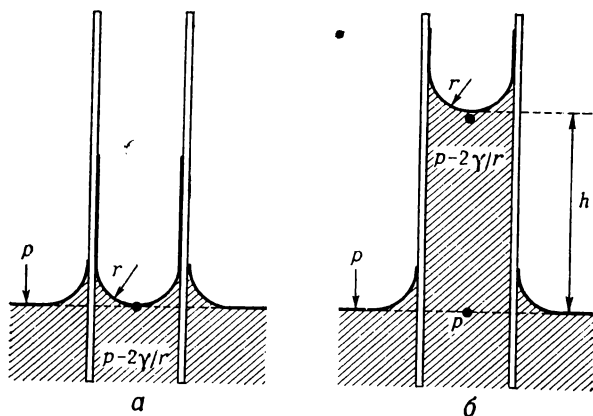


Рис. 7.17. Капиллярное действие: кривизна поверхности в случае *а* приводит к появлению разности давлений, которая сбалансирована в случае *б* подъемом жидкости в трубке.

как для кристаллизации также требуется нуклеация, или перегреться выше точки кипения. Перегрев происходит из-за того, что давление пара жидкости, заключенной в пузырьки, ниже, чем в объеме, и поэтому любой небольшой пузырек пара имеет тенденцию конденсироваться обратно в жидкость. Например, нагревание в лабораторном стакане без размешивания может привести к повышению температуры жидкости выше точки кипения, и тогда она будет термодинамически нестабильной по отношению к ее пару. При этом часто наблюдаются интенсивные толчки в жидкости, поскольку спонтанная флуктуация приводит к появлению достаточно больших пузырей. Чтобы обеспечить мягкое кипение в истинной точке кипения, необходимо ввести центры нуклеации, такие, как небольшие кусочки стекла или пузырьки воздуха.

Эффект искривленной поверхности, который используется в быту, связан с аэрозолями. Аэрозоли содержат очень тонко распыленные летучие жидкости, поэтому давление их пара больше, чем в объеме. По этой причине они легко испаряются; этому способствует быстрый подвод теплоты к их капелькам.

Капиллярное действие. Явление подъема жидкости в капиллярной трубке является следствием поверхностного натяжения и термодинамической тенденции жидкости минимизировать площадь своей поверхности.

Рассмотрим, что происходит, когда стеклянная капиллярная трубка вначале опущена в воду или любую другую жидкость, которая имеет тенденцию липнуть к ее стенкам. Энергия будет наименьшей, когда тонкая пленка покрывает как можно больше стеклянной поверхности. Поскольку пленка ползет вверх по внутренней

стенке, возникает эффект искривления поверхности жидкости внутри трубки (рис. 7.17, а). Это значит, что давление в местах точно под искривленным мениском будет меньше атмосферного на величину, приблизительно равную $2\gamma/r$, где r — радиус трубки (предполагается полусферическая поверхность). Давление в местах точно над поверхностью снаружи трубки равно p (атмосферное давление), но внутри трубки только $p - 2\gamma/r$. Избыточное внешнее давление выталкивает жидкость вверх по трубке до тех пор, пока не будет достигнуто гидростатическое равновесие (равное давлению на одинаковых глубинах) (рис. 7.17, б). Это равновесие установится, когда столб жидкости плотностью ρ достигнет такой высоты h , что

$$\text{давление} = \frac{\pi r^2 h \rho g}{\pi r^2} = 2\gamma/r$$

или

$$h = 2\gamma/\rho g r. \quad (7.7.7)$$

Это простое выражение дает очень точный способ определения поверхностного натяжения жидкостей.

Пример (вопрос 14). В опыте по измерению поверхностного натяжения бензола в интервале температур капиллярная трубка диаметром 0,4 мм была вертикально опущена в жидкость. В отдельном опыте измерялась плотность бензола. Были получены следующие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30
$h, \text{см}$	7,56	7,46	7,43	7,36	7,29
$\rho, \text{г/см}^3$	0,9997	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957

Найдите температурное изменение поверхностного натяжения.

Ответ. Просто применяем уравнение (7.7.7) в форме $\gamma = \frac{1}{2} \rho h g r$, взяв $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ и $r = 0,2 \text{ мм}$. Получаются следующие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30
$\gamma, \text{Н/м}$	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$7,31 \cdot 10^{-2}$	$7,28 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-2}$

Комментарий. Поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры из-за того, что тепловое движение разрушает межмолекулярные связи, и окружение молекул в объеме становится похожим на их окружение на поверхности; следовательно, при движении молекул с поверхности в объем происходит меньшее изменение энергии.

Когда жидкость и материал капилляра «отвергают» друг друга (общеизвестный пример: ртуть и стекло), жидкость в трубке отталкивается от стенок. Это приводит к искривлению поверхности в выпуклость с низким давлением с верхней стороны. В местах точно под мениском давление должно быть больше, чем атмосферное, и для выравнивания гидростатического давления на одинаковой глубине требуется понизить поверхность жидкости, что приво-

дит к капиллярному понижению. Во многих случаях между краем мениска и стенкой наблюдаемый угол не равен нулю. Если обозначить этот *краевой угол* (или угол смачивания) через θ , то уравнение (7.7.7) модифицируется умножением на $\cos \theta$. Эта модификация рассматривается в задачах, приведенных в конце главы.

Литература

- Mendelssohn K.*, The quest for absolute zero, McGraw-Hill, New York, 1966.
Skau E. L., Arthur J. C., Determination of melting and freezing temperatures, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 105, Wiley-Interscience, New York, 1971.
Anderson J. R., Determination of boiling and condensation temperatures, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 199, Wiley-Interscience, New York, 1971.
Стелли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. — М.: Мир, 1973.
Timmermans J., Physico-chemical constants of pure organic compounds, Elsevier, Amsterdam, 1956.
Jordan T. E., Vapor pressure of organic compounds, Interscience, New York, 1954.

Задачи

- 7.1. Энтальпия фазового перехода графит \rightarrow алмаз равна 1,8961 кДж/моль, а энтропия равна $-3,2552$ Дж/(К·моль). Какова молярная функция Гиббса для перехода при 298 К? Действует ли повышение температуры в спонтанном направлении?
- 7.2. Плотности графита и алмаза соответственно равны 2,25 и 3,52 г/см³. Какова величина ΔA_m при 298 К для перехода при давлении: а) 1 атм и б) 500 кбар?
- 7.3. Скорость изменения химического потенциала с температурой, выражаемая коэффициентом $(\partial\mu/\partial T)_p$, является важной величиной при рассмотрении фазовых переходов и равновесий. Каково различие в наклоне с каждой стороны перехода для а) точки замерзания воды и б) условной точки кипения воды?
- 7.4. Другим важным градиентом является изменение химического потенциала с давлением $(\partial\mu/\partial p)_T$. Рассчитайте изменение этого градиента с каждой стороны двух переходов, указанных в предыдущей задаче. Вам необходимо знать плотности льда и воды при 0°C (0,917 и 1,000 г/см³), а также воды и пара при 100°C (0,958 г/см³ и 0,598 кг/м³).
- 7.5. Насколько химический потенциал воды, переохлажденной до -5°C , превышает химический потенциал льда при той же температуре?
- 7.6. Камера Вильсона работает по тому принципу, что пар может быть переохлажден и пропускание ионизирующих частиц может генерировать ионы, которые индуцируют конденсацию. Тогда путь частиц выглядит как узкие ленточки сконденсированного пара. Допустим, что камера Вильсона содержала водяной пар при 100°C и 1 атм; затем температуру понизили до 95°C, что не вызвало конденсации. Насколько химический потенциал водяного пара превышает химический потенциал воды при той же температуре? Допустим вместо этого, что давление изменили до 1,2 атм при 100°C. Какова в этом случае разность химических потенциалов?
- 7.7. Мы только что вычисляли относительное изменение химического потенциала при уменьшении температуры жидкой воды. Когда давление увеличивается, химический потенциал льда возрастает быстрее, чем у воды, и поэтому хими-

ческие потенциалы обеих фаз могут снова прийти в равновесие, а следовательно, и фазы будут в равновесии. Используйте этот подход для оценки точки замерзания воды при давлении 1000 атм.

7.8. Когда бензол замерзает при $5,5^\circ\text{C}$, его плотность изменяется от 0,879 до $0,891\text{ г/см}^3$. Энтальпия плавления равна $10,59\text{ кДж/моль}$. Используйте метод предыдущей задачи, чтобы оценить точку замерзания бензола при давлении 1000 атм.

7.9. Уравнение Клапейрона (7.2.1) иногда более удобно в обращенной форме, так как тогда dT/dp дает зависимость температуры перехода от давления. Какое изменение точки кипения воды при 1 атм произойдет при изменении давления на 10 мм рт. ст.?

7.10. Энтальпия плавления ртути равна $2,292\text{ кДж/моль}$, а ее точка замерзания равна $234,3\text{ К}$ при давлении 1 атм, при этом изменение объема составляет $0,517\text{ см}^3/\text{моль}$. При какой температуре будет замерзать дно столба ртути высотой 10 м?

7.11. Для определения давления пара существует несколько методов. Когда оно составляет 10^{-3} — 10^3 мм рт. ст., масштаб давлений может быть непосредственно измерен. Когда оно очень низкое (например, в случае почти нелетучих твердых веществ), можно использовать метод истечения (эффузии) (т. 2, разд. 24.3). Метод насыщения газом предназначен для жидкостей, и мы его рассмотрим. Пусть объем V (газ) некоторого газа, измеренный при температуре T и давлении p (газ), медленно барботируется через образец жидкости с температурой T . Определяется потеря массы образца: пусть она равна m (ж.), а ОММ жидкости равна M_r (ж.). Покажите, что давление пара жидкости при этой температуре p (ж.) связано с потерей массы выражением p (ж.) = At (ж.) p (газ) / $[At$ (ж.) + 1], где $A = RT/M_r$ (ж.) V (газ) p (газ). [Для строгости m (ж.) нужно записать как m (ж.), г.]

7.12. Давление пара гераниола, являющегося компонентом розового масла и других духов и имеющего ОММ, равную 148,4, измерено при 110°C . Когда через нагретую жидкость было пропущено 5 дм^3 азота при 1 атм, потеря веса составила 0,32 г. Каково давление пара гераниола при этой температуре?

7.13. Последний эксперимент повторили при 140°C , при этом потеря массы составила 243 мг, когда пропустили 1 дм^3 азота. Какова молярная энтальпия испарения гераниола? Оцените его условную точку кипения.

7.14. 50 дм^3 сухого воздуха медленно пропустили через 250 г воды в термически изолированном сосуде. Если начальная температура была 25°C , то какова будет конечная температура?

7.15. В июле в Лос-Анджелесе, в полдень, интенсивность солнечного света, падающего на землю, равна $1,2\text{ кВт/м}^2$. Плавательный бассейн площадью $10\text{ м} \times 5\text{ м}$ находится под прямым облучением. Какова скорость потери воды?

7.16. Открытый сосуд, содержащий: а) воду, б) бензол и в) ртуть, стоит в лаборатории размером $5\text{ м} \times 5\text{ м} \times 3\text{ м}$. Температура 25°C . Какое количество каждого вещества (в граммах) будет найдено в воздухе, если нет вентиляции? (Давление пара равно соответственно 24, 98 и $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.)

7.17. Относительная влажность воздуха — это отношение парциального давления водяного пара к давлению водяного пара при данной температуре. Каковы: а) парциальное давление и б) количество пара в граммах, если в лаборатории из предыдущей задачи относительная влажность составляет 70%?

7.18. Давление пара азотной кислоты зависит от температуры следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	40	50	70	80	90	100
p , мм рт. ст.	14,4	47,9	133	208	467	670	937	1282

Каковы: а) условная точка кипения и б) молярная энтальпия испарения?

7.19. Кетон карвон является компонентом масла, которое придает колосистой мяте ее специфический запах. Давление его пара зависит от температуры следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	57,4	100,4	133,0	157,3	203,5	227,5
$p, \text{ мм рт. ст.}$	1,00	10,0	40,0	100	400	760

ОММ=150,2. Какова мольная энтальпия испарения и условная точка кипения?
 7.20. Скомбинируйте барометрическую формулу для зависимости давления от высоты (см. задачу 1.31) с уравнением Клапейрона—Клаузиуса и предскажите, как точка кипения жидкости зависит от высоты и окружающей температуры (будьте осторожны при введении изменения температуры в выражение). Приняв среднюю окружающую температуру равной 20°C , предскажите точку кипения воды на высоте 10 000 футов.

7.21. Часто давление пара выражают в форме $\lg(p, \text{ мм рт. ст.}) = b - 0,05223 a/(T, \text{ К})$. Как мольная энтальпия испарения связана с параметрами a и b ? Для белого фосфора $a=63123$ и $b=9,6511$ в интервале $20\text{--}44^\circ\text{C}$. Каковы давление пара для белого фосфора при 25°C и мольная энтальпия сублимации?

7.22. В холодное сухое утро после мороза температура была -5°C . Парциальное давление водяного пара в атмосфере упало до 2 мм рт. ст. Был ли очень сильный мороз? Какое парциальное давление пара показывало бы, что мороз сохранился?

7.23. Постройте фазовую диаграмму для бензола в окрестностях его тройной точки (36 мм рт. ст., $5,50^\circ\text{C}$) на основе следующих данных:

$$\Delta H_{\text{пл,л}}^\circ = 9,8 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{\text{исп,п}}^\circ = 30,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\rho (\text{тв.}) = 0,91 \text{ г/см}^3, \quad \rho (\text{ж.}) = 0,899 \text{ г/см}^3.$$

7.24. Ответьте на эту задачу, используя рис. 7.7. Какое изменение наблюдали бы, если бы водяной пар при 1 атм и 400 К охладил при постоянном давлении до 260 К? Предположим, что вы наблюдали скорость охлаждения этого образца, когда он был в контакте с холодной баней. Что бы вы наблюдали?

7.25. Какое изменение наблюдалось бы, если бы охлаждение вели при $0,006 \text{ атм}$?

7.26. На основе фазовой диаграммы на рис. 7.8 установите, что бы вы могли наблюдать, если образец двуокиси углерода при начальных условиях 1 атм и 298 К подвергается изменениям по следующему циклу: а) изобарное нагревание до 320 К, б) изотермическое сжатие до 100 атм, в) изобарное охлаждение до 298 К, г) изотермическое расширение до 80 атм, д) изобарное охлаждение до 210 К, е) изотермическое расширение до 1 атм и ж) изобарное нагревание до 298 К.

7.27. Каков коэффициент эффективности рефрижератора, работающего с термодинамической эффективностью в комнате с температурой 20°C , если внутри него температура: а) 0°C и б) -10°C ?

7.28. Сколько нужно произвести работы, чтобы заморозить 250 г воды с начальной температурой 0°C в рефрижераторе, установленном в комнате с температурой 20°C ? Каково наименьшее время, необходимое для полного замораживания, если потребляемая рефрижератором мощность равна 100 Вт?

7.29. Очень часто нужно выяснить, сколько работы должно быть проделано, чтобы понизить температуру тела; это немного сложнее предыдущей задачи, так как изменится температура объекта и, следовательно, коэффициент эффективности. Тем не менее работу найти очень просто, написав $dw = dq/c_p(T)$ и связав dq с dT через теплоемкость C_p . Тогда общая работа есть интеграл полученного выражения. Вначале предположим, что теплоемкость не зависит от температуры в интересующем нас интервале. Найдите выражение для количества работы, необходимого для охлаждения объекта от T_1 до T_2 , когда рефрижератор находится при комнатной температуре T_0 .

7.30. Используйте результаты предыдущей задачи для определения работы, необходимой для замораживания 250 г воды, помещенной в рефрижератор при 20°C . Как долго будет осуществляться эта работа, если рефрижератор рабо-

тает при 100 Вт? Предположим, что вода в рефрижератор была помещена при температуре 25 °С: какое количество работы требуется в этом случае?

7.31. Рассчитайте минимальное количество работы, необходимое для понижения температуры медного бруска весом 1 г от 1,10 до 0,10 К, если окружение имеет температуру 1,20 К. Вначале сделайте грубую оценку, предполагая, что теплоемкость остается постоянной [$3,9 \cdot 10^{-7}$ Дж/(К·моль)] и что коэффициент эффективности можно оценить при средней температуре бруска.

7.32. Повторите последний расчет для более реального случая, приняв, что мольная теплоемкость изменяется по закону $AT^3 + BT$, где $A = 4,82 \times 10^{-5}$ Дж/(К⁴·моль) и $B = 6,88 \cdot 10^{-4}$ Дж/(К²·моль), и что коэффициент эффективности меняется с температурой.

7.33. В более претензионном эксперименте была поставлена цель охладить медный брусок до 10^{-6} К. Сколько необходимо работы и как долго (по крайней мере) должен работать микроваттный рефрижератор?

7.34. Сколько работы нужно затратить, чтобы охладить воздух в совершенно пустой комнате размером 3 м × 5 м × 5 м от 30 до 22 °С, если окружающая температура: а) 20 °С и б) 30 °С? Предположите, что c_0 постоянна во всем интервале, и примите $C_{p,m} = 29$ Дж/(К·моль) для воздуха, который имеет среднюю плотность 1,2 мг/см³ и ОММ = 29.

7.35. В той же комнате (см. предыдущую задачу) оставлен электрический нагреватель в 1 кВт. Работает также воздушный кондиционер. Какова минимальная мощность воздушного кондиционера, необходимая для того, чтобы в комнате установилась температура 25 °С при температуре окружающей среды 30 °С?

7.36. Предположение, что число молекул на поверхности образца много меньше, чем общее их число, становится неверным, когда образец диспергирован на очень маленькие капельки. Но насколько маленькими должны быть капельки, чтобы эффект стал значительным? Оцените отношение числа молекул воды ($r \approx 120$ пм) на поверхности сферической капельки к общему числу в целой капельке, когда радиус капелек: а) 10^{-5} мм, б) 10^{-2} мм и в) 1,0 мм.

7.37. Образец бензола массой 100 г диспергирован на капельки радиусом 10^{-3} м. Поверхностное натяжение бензола равно $2,8 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Каково изменение функции Гиббса? Какое минимальное количество работы необходимо для диспергирования?

7.38. Насколько изменилось давление пара бензола, когда он диспергирован до небольших капелек радиусом: а) 10^{-2} мм и б) 10^{-4} мм при комнатной температуре?

7.39. Жиклер карбюратора генерирует тонко распыленную смесь топлива с воздухом. Пусть температура в карбюраторе равна 60 °С, а топливо имеет давление пара 100 мм рт. ст. (как гептан). Вначале предположим, что жиклер плохо отрегулирован и просто выдает «лужи» топлива. Если воздух с давлением 1 атм проходит через него достаточно медленно, чтобы стать насыщенным топливом, то какая масса топлива будет вводиться в машину при прохождении 10 дм³ воздуха? Теперь отрегулируем жиклер так, чтобы он давал пыль из капелек диаметром 10^{-4} мм. Сколько топлива перенесется тем же количеством воздуха? (В действительности имеется поток самих капелек; здесь же мы предполагаем, что переносится только их пар.)

7.40. Поверхностное натяжение воды равно $7,28 \cdot 10^{-2}$ Н/м при 20 °С и $5,89 \cdot 10^{-2}$ Н/м при 100 °С. Плотности равны соответственно 0,998 и 0,958 г/см³. До какой высоты поднимется вода в трубке с внутренним радиусом: а) 1 мм и б) 0,1 мм?

7.41. При 30 °С поверхностное натяжение этанола в контакте с его паром равно $2,189 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а его плотность составляет 0,780 г/см³. Насколько высоко поднимется он в трубке с внутренним диаметром 0,2 мм? Какое давление необходимо для того, чтобы вернуть мениск на уровень окружающей жидкости? Из таблиц плотности, поверхностного натяжения и давления пара найдите температуру, при которой, если верхний конец капилляра запаян, самого давления пара достаточно, чтобы подавить мениск.

7.42. Стеклянная трубка внутренним диаметром 1,00 см надета на стеклянный стержень диаметром 0,98 см. Насколько высоко поднимется вода в пространстве между ними?

7.43. Капиллярный эффект в том случае, когда поверхность жидкости касается материала трубки тангенциально, дается уравнением (7.7.7). Для некоторых жидкостей характерен не равный нулю *краевой угол* (θ) со стенками. Жидкость поднимается вверх по трубке только под действием вертикального компонента силы; на основании этого выведите выражение для капиллярного подъема для любого краевого угла.

7.44. В гл. 6 мы видели, как вывести соотношения Максвелла (см. подразд. 6.1.A). Теперь представим μ в виде функции σ , а также T и p и выведем соотношение $(\partial V/\partial \sigma)_{p,T} = (\partial \gamma/\partial p)_{\sigma,T}$ на основе того, что $d\mu$ — точный дифференциал. Производную $\partial V/\partial \sigma$ для сферических капелек радиусом r определите очень легко. Рассчитайте этот коэффициент и покажите, что новое соотношение типа соотношения Максвелла приводит сразу же к уравнению Лапласа [уравнение (7.7.3)].

7.45. Покажите, что скорость образования отверстия в оболочке пузырька имеет порядок $\sqrt{2\gamma/\rho\delta}$, где γ — поверхностное натяжение жидкости, ρ — ее плотность, а δ — толщина пленки. Оцените эту скорость для пленки: а) воды, $\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2}$ Н/м и б) мыльной воды, $\gamma = 2,6 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

8 Изменение состояния.

Физические переходы в простых смесях

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Определить *парциальную мольную величину* (стр. 228) и описать, как любая термодинамическая величина зависит от состава системы [уравнение (8.1.6)].

2. Вывести *уравнение Гиббса — Дюгема* [уравнение (8.1.7)], связывающее изменения химических потенциалов компонентов системы.

3. Вывести и применить выражение для *гиббсовой функции смешения* двух идеальных газов [уравнение (8.2.1)], а также использовать эту функцию, чтобы вывести выражение для *энтропии и энтальпии смешения* (стр. 235).

4. Сформулировать *закон Рауля* для парциального давления газа над смесью [уравнение (8.2.7)].

5. Определить *идеальный раствор* (стр. 238) и *идеальный разбавленный раствор* (стр. 238).

6. Сформулировать *закон Генри* [уравнение (8.2.8)] и использовать его для определения растворимости газов в жидкостях (стр. 240).

7. Определить *коллигативное свойство* (стр. 241).

8. Вывести выражение, связывающее *повышение точки кипения* идеального раствора с его составом [уравнение (8.3.1)], и использовать его для определения молекулярной массы нелетучего растворенного вещества (стр. 245).

9. Вывести выражение, связывающее *понижение точки замерзания* идеального раствора с его составом [уравнение (8.3.2)], и использовать его для определения молекулярной массы растворенного вещества (стр. 246).

10. Вывести и применить выражение для *растворимости* растворенного вещества, которое образует идеальный раствор [уравнение (8.3.4)].

11. Определить *осмотическое давление* (стр. 249), вывести *уравнение Вант-Гоффа* [уравнение (8.3.9)], связывающее осмотическое давление с составом, и использовать его для установления молекулярной массы полимерных молекул (стр. 251).

12. Построить и интерпретировать *диаграммы давления пара* для смеси двух летучих жидкостей (стр. 252).

13. Связать составы жидкости и ее пара с общим давлением и парциальными давлениями пара (стр. 253).

14. Использовать *правило рычага* для определения из фазовых диаграмм относительных количеств имеющих фаз (стр. 254).

15. Интерпретировать *диаграмму температура — состав* и использовать ее для определения поведения смеси при дистилляции (стр. 256).

16. Определить *активность* и *коэффициент активности* компонента, в реальной смеси (стр. 259), а также *стандартные состояния* растворителя [уравнение (8.5.5)] и растворенного вещества [уравнение (8.5.6)].

17. Вывести и использовать уравнение поверхностного натяжения Гиббса [уравнение (8.6.5)].

Введение

В этой главе мы отходим от чистых веществ и предельных, хотя и важных, изменений, которые они могут претерпевать, и начинаем изучать смеси. Здесь рассмотрены нереагирующие смеси, а в следующей главе обсуждаются реакции. Обсуждение основано на химическом потенциале, и мы увидим, как эта простая и естественная идея объединяет все равновесные свойства простых смесей.

Почти все будет связано со смесями только двух компонентов, они называются *бинарными смесями*. При рассмотрении более сложных ситуаций будет введен ряд новых концепций, но это уже в гл. 10.

8.1. Подготовка к изучению смесей: парциальные мольные величины

Прежде чем приступить к обсуждению, необходимо установить концепцию *парциальной мольной величины*. Этой концепции мы немного коснулись на стр. 189, но пришло время сказать о ней больше. Наиболее наглядно представляемой парциальной мольной величиной является *парциальный мольный объем*, и мы используем его как иллюстрацию, но наши замечания будут в равной степени относиться к другим термодинамическим функциям.

Вообразим бесконечно большой объем воды. Когда к нему добавляют еще 1 моль воды, он увеличивается на 18 см³. Эта величина есть *мольный объем* чистой воды. Теперь предположим, что 1 моль воды добавлен к большому объему чистого этанола. Найдено, что при этом объем увеличивается только на 14 см³. Причина состоит в том, что молекулы воды и этанола связываются друг с другом иным путем и объем, занимаемый 1 молем, зависит от окружения молекул. В нашем примере так много этанола и так

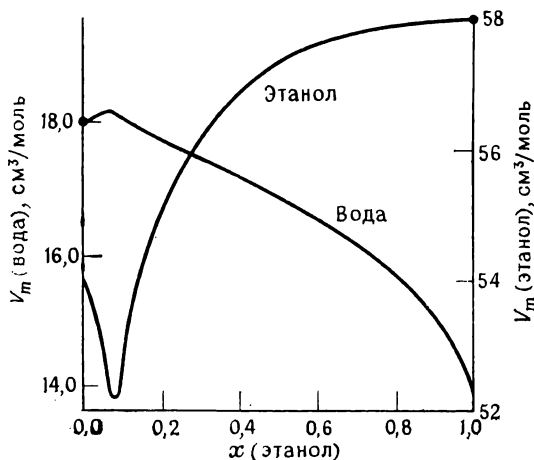


Рис. 8.1. Парциальные мольные объемы воды и этанола в водном этаноле.

мало воды, что каждая молекула воды окружена чистым этанолом. 14 см^3 — это объем, занимаемый 1 молем воды, когда каждая молекула воды окружена бесконечно протяженным объемом этанола. Этот объем есть *парциальный мольный объем* воды в чистом этаноле (рис. 8.1).

Парциальный мольный объем вещества в смеси некоторого состава может быть определен как увеличение объема, происходящее, когда 1 моль вещества добавляется к бесконечно большому объему раствора. Если Δn_A — добавленное количество вещества, а ΔV — наблюдаемое увеличение объема, то

$$\Delta V = V_{A,m}(x_A, x_B) \Delta n_A,$$

где $V_{A,m}(x_A, x_B)$ — парциальный мольный объем А, когда раствор имеет состав, описываемый мольными долями x_A и x_B .

Определение парциального мольного объема основано на том, что первоначальный состав раствора остается постоянным. Берется настолько большая система, что добавление 1 моля А не изменяет мольных долей с точностью до бесконечно малой. Такое же постоянство можно обеспечить, если образец конечен, но А добавляется в бесконечно малом количестве. Тогда последнее уравнение превращается в

$$dV = V_{A,m}(x_A, x_B) dn_A.$$

Это более удачный путь определения парциальной мольной величины, что будет проиллюстрировано ниже.

Когда к раствору состава x_A, x_B добавляется количество dn_A , объем изменяется на величину $V_{A,m}(x_A, x_B) dn_A$. Аналогично, когда

добавлено dn_B вещества В, объем изменяется на величину $V_{B,m}dn_B$ (мы опустили концентрационные обозначения парциальных мольных объемов, но нельзя забывать, что они зависят от состава). Поэтому, когда добавлены бесконечно малые количества А и В, общее изменение будет

$$dV = V_{A,m}dn_A + V_{B,m}dn_B.$$

V — функция состояния, зависящая от имеющихся количеств А и В. Следовательно, dV — полный дифференциал и может быть записан как

$$dV = (\partial V / \partial n_A)_{n_B} dn_A + (\partial V / \partial n_B)_{n_A} dn_B.$$

(Температура и давление предполагаются постоянными.) Из сравнения обоих выражений для dV следует, что парциальные мольные объемы могут быть отождествлены с частными производными:

$$V_{A,m} = (\partial V / \partial n_A)_{n_B}, \quad V_{B,m} = (\partial V / \partial n_B)_{n_A}. \quad (8.1.1)$$

Концепцию парциальной мольной величины можно распространить на любую из термодинамических функций состояния. Одной из уже упоминавшихся является *парциальная мольная функция Гиббса*, или химический потенциал. В уравнении (6.3.4) было записано

$$\mu_A = G_{A,m} = (\partial G / \partial n_A)_{p,T,n_B,\dots} \quad (8.1.2)$$

Теперь мы видим, что μ_A и μ_B можно интерпретировать или как изменение функции Гиббса обширной системы, когда к ней добавлен 1 моль А или В, или как коэффициенты, которые дают изменение функции Гиббса для системы, содержащей А в количестве n_A и В в количестве n_B и т. д., когда добавлены бесконечно малые количества А и В:

$$G = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \quad (8.1.3)$$

Парциальные мольные величины позволяют установить *общий объем, общую функцию Гиббса* и т. д. смеси произвольного состава. Например, если парциальные мольные объемы при составе x_A , x_B равны $V_{A,m}$ и $V_{B,m}$, то общий объем образца, содержащего А в количестве n_A и В в количестве n_B ($x_A = n_A/n$, $x_B = n_B/n$; $n = n_A + n_B$), равен

$$V = n_A V_{A,m}(x_A, x_B) + n_B V_{B,m}(x_A, x_B) \quad (8.1.4)$$

или, для краткости,

$$V = n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m}, \quad (8.1.5)$$

где $V_{A,m}$ и $V_{B,m}$ — парциальные мольные объемы при строго указанном составе.

Это уравнение очевидно в случае лишь одного компонента, так как оно упрощается до $V = n_A V_{A, m}$, но тот факт, что оно справедливо для смеси, может показаться ошибочным. Его можно проверить формально, но следующие аргументы его оправдывают.

Рассмотрим объем раствора строго определенного состава, и пусть он будет настолько большим, что, как бы много ни было добавлено А и В, их мольные доли не меняются. Теперь добавим А в количестве n_A : объем изменится на $n_A V_{A, m}(x_A, x_B)$; затем добавим В в количестве n_B : объем изменится на $n_B V_{B, m}(x_A, x_B)$. Общее изменение объема будет $n_A V_{A, m} + n_B V_{B, m}$. Образец имеет увеличенный объем, но соотношение А и В все еще остается тем же. Теперь вычерпаем из этого увеличенного объема часть, содержащую А в количестве n_A и В в количестве n_B . Объем этой части определяется последним уравнением. Поскольку V — функция состояния, ту же часть можно получить, просто смешивая соответствующие количества А и В; итак, мы показали справедливость уравнения (8.1.5).

Пример (вопрос 1). Нечестный бармен пытается приготовить 100 см³ некоего питья, смешивая 30 см³ этанола и 70 см³ воды. Удастся ли это ему? Если нет, то какие объемы должны быть смешаны, чтобы получить смесь той же крепости, но требуемого объема?

Метод. Бармен не понимал ни концепции, ни важности парциальных мольных величин. Чтобы найти общий объем смеси, нужно знать мольный состав и парциальные мольные объемы при этом составе. Мольный состав определяем из плотностей и мольных масс жидкостей; парциальные мольные объемы находим из рис. 8.1. Чтобы найти требуемый рецепт, определяем: $100 \text{ см}^3 = n_A V_{A, m} + n_B V_{B, m}$ при том же самом n_A/n_B , как в нечестной попытке.

Ответ. $n(\text{H}_2\text{O}) = (70 \text{ см}^3) \times (1,00 \text{ г/см}^3) / (18,0 \text{ г/моль}) = 3,89 \text{ моль}$.

$$n(\text{EtOH}) = (30 \text{ см}^3) \times (0,785 \text{ г/см}^3) / (46,1 \text{ г/моль}) = 0,51 \text{ моль}.$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = (3,89 \text{ моль}) / [(3,89 \text{ моль}) + (0,51 \text{ моль})] = 0,88.$$

$$x(\text{EtOH}) = 0,12.$$

Из рис. 8.1 следует, что парциальные мольные объемы при таком мольном составе равны $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $V_m(\text{EtOH}) = 52,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Поэтому общий объем смеси равен

$$V = (3,89 \text{ моль}) \times (18,0 \text{ см}^3/\text{моль}) + (0,51 \text{ моль}) \times (52,6 \text{ см}^3/\text{моль}) = 96,8 \text{ см}^3.$$

Смесь того же относительного состава, но общим объемом 100 см³ будет иметь те же мольные доли компонентов, но разное общее количество n . Таким образом,

$$100 \text{ см}^3 = n \{ (0,88) \times (18,0 \text{ см}^3/\text{моль}) + (0,12) \times (52,6 \text{ см}^3/\text{моль}) \} = \\ = n (22,15 \text{ см}^3/\text{моль}),$$

откуда

$$n = 4,51 \text{ моль}.$$

Поэтому смесь должна содержать $(4,51 \text{ моль}) \times (0,88) = 3,97$ молей воды и $(4,51 \text{ моль}) \times (0,12) = 0,54$ моля этанола. Объемы, соответствующие этим количествам, равны соответственно 71,4 и 31,8 см³.

Комментарий. Вероятно, было бы неразумным объяснять это бармену.

Те же аргументы применимы к любой другой парциальной мольной величине. Поэтому функция Гиббса для образца, содержащего А в количестве n_A , В в количестве n_B и т. д., дается выражением

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots = \sum_i n_i \mu_i. \quad (8.1.6)$$

Парциальные мольные величины определяются разными путями. Один из методов состоит в измерении свойства Q и расчета градиента $\partial Q / \partial n$ при интересующем нас составе. Он не очень точен. Лучшим путем является *метод отрезков, отсекаемых от осей ординат*: он рассмотрен в приложении в конце главы.

Важное применение имеет еще одно свойство парциальных мольных величин. Предположим, что концентрации изменились на небольшую величину; тогда, согласно уравнению (8.1.5), будет изменяться объем системы, поскольку изменились как n , так и V_m (V_m также зависит от концентрации). Это значит, что общее изменение V (при постоянных температуре и давлении) дается формулой

$$dV = n_A dV_{A,m} + V_{A,m} dn_A + n_B dV_{B,m} + V_{B,m} dn_B.$$

Но мы уже видели, что

$$dV = V_{A,m} dn_A + V_{B,m} dn_B.$$

Если эти два уравнения совместимы (они должны быть равными, так как V — функция состояния), то

$$n_A dV_{A,m} = -n_B dV_{B,m}.$$

Другими словами, парциальные мольные объемы не могут изменяться независимо друг от друга. Если по той же причине $V_{A,m}$ возрастает, то $V_{B,m}$ должен уменьшаться в согласии с последним уравнением.

То же применимо и к парциальной мольной функции Гиббса. Из уравнения (8.1.6) получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (8.1.7)$$

Это *уравнение Гиббса — Дюгема*, которое связывает изменение химического потенциала компонентов системы при постоянных температуре и давлении. Некоторые следствия из этого важного соотношения использованы в задачах, приведенных в конце главы.

В заключение — одно предостережение. Мольные объемы определенно положительны, но парциальные мольные объемы не обязательно. Это не так странно, как может показаться. Например, при добавлении 1 моля $MgSO_4$ к большому объему воды общий

объем *уменьшается* на $1,4 \text{ см}^3$. Согласно определению парциально-го мольного объема, это означает, что парциальный мольный объем MgSO_4 в чистой воде равен $-1,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Сжатие происходит из-за того, что соль разрушает структуру воды, которая сжимается на небольшую величину.

8.2. Термодинамика смешения

Если два газа при давлении p находятся в отдельных сосудах, а затем сосуды соединяются, то газы будут смешиваться и через некоторое время смесь будет однородной. Процесс смешения является спонтанным и должен соответствовать уменьшению химического потенциала. Сейчас мы выясним, как выразить эту идею количественно.

Почему газы смешиваются, но не всегда. Рассмотрим газ А в количестве n_A и газ В в количестве n_B в отдельных контейнерах, оба при температуре T и давлении p (рис. 8.2, а). Функция Гиббса для общей системы равна $n_A \mu_A + n_B \mu_B$, где μ_J — химический потенциал газа J при давлении p и температуре T . Для простоты предположим, что газы идеальны; в этом случае функция Гиббса имеет вид $G_i = n_A [\mu_A^\circ(T) + RT \ln(p, \text{атм})] + n_B [\mu_B^\circ(T) + RT \ln(p, \text{атм})]$.

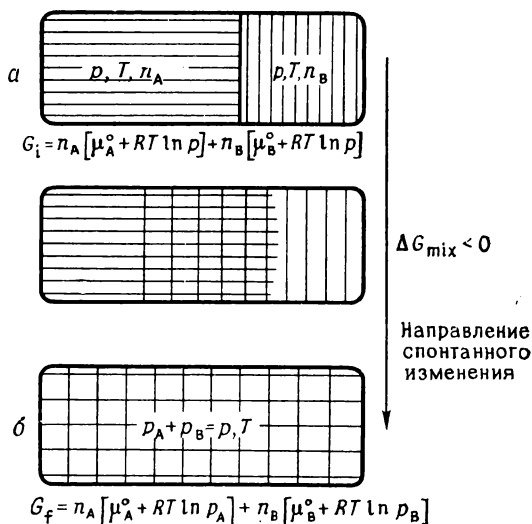


Рис. 8.2. Химический потенциал смеси газов и направление спонтанного изменения.

После смешения (рис. 8.2, б) каждый газ имеет парциальное давление, сумма которых $(p_A + p_B)$ равна p , и тогда функция Гиббса записывается как

$$G_f = n_A \{ \mu_A^\circ(T) + RT \ln(p_A, \text{атм}) \} + n_B \{ \mu_B^\circ(T) + RT \ln(p_B, \text{атм}) \}.$$

Изменение функции Гиббса при смешении $\Delta G_{\text{mix}} = G_f - G_i$, т. е.

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln(p_A/p) + n_B RT \ln(p_B/p).$$

Поскольку газы идеальны, по закону Дальтона (см. разд. 1.2) p_A/p можно заменить на мольную долю x_A , где $x_A = n_A/n$, а n — общее количество газа $n_A + n_B$. То же самое можно проделать для p_B/p . Тогда гиббсова функция смешения преобразуется в

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}. \quad (8.2.1)^\circ$$

Это выражение подтверждает, что смешение идеальных газов — естественный процесс. (И x_A , и x_B меньше 1, поэтому их логарифмы отрицательны.) Помимо подтверждения общепринятой точки зрения, что газы действительно смешиваются, если им это позволить, выражение (8.2.1) также дает возможность уменьшить функцию Гиббса и количественно выразить ее зависимость от давления и температуры. Например, мы видим, что ΔG не зависит от давления, но зависит линейно от температуры.

Пример (вопрос 3). Контейнер разделен на два отделения. Одно содержит 3 моля водорода, другое — 1 моль азота. Температура 25°C , и давление в каждом отделении 1 атм. Рассчитайте гиббсову функцию смешения обоих газов, когда перегородка убрана.

Метод. Используем уравнение (8.2.1) и поэтому определим мольные доли обоих газов.

$$\text{Ответ. } x(\text{H}_2) = (3 \text{ моля}) / (3 \text{ моля} + 1 \text{ моль}) = \frac{3}{4}.$$

$$x(\text{N}_2) = (1 \text{ моль}) / (3 \text{ моля} + 1 \text{ моль}) = \frac{1}{4}.$$

Из уравнения (8.2.1):

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}} &= (4 \text{ моль}) \times [8,31 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ K}) \times \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) = \\ &= (9,91 \text{ кДж}) \times (-0,563) = -5,58 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Комментарий. Это соответствует идеальному поведению. Тот же результат получился бы для любого общего давления. Отметим, что, если бы было 3 моля азота и 1 моль азота, то при убирации перегородки $\Delta G_{\text{mix}} = 0$, хотя, казалось бы, аналогично предыдущему, должно получиться $\Delta G_{\text{mix}} = -5,58 \text{ кДж}$. Здесь есть определенная тонкость, связанная с тем, что молекулы азота в одном отделении контейнера неотличимы от молекул, первоначально находившихся в другом отделении. Этот вопрос обсуждается в части 2.

Количественное выражение для ΔG_{mix} дает *энтропию смешения*. Поскольку $(\partial G/\partial T)_{p,n}$ равно $-S$, сразу можно написать

$$\Delta S_{\text{mix}} = -(\partial \Delta G_{\text{mix}}/\partial T)_{p,n_A,n_B} = -nR \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}. \quad (8.2.2)^\circ$$

Так как $\ln x$ отрицателен, то энтропия смешения — положительная величина. Это согласуется с интерпретацией смешения как процесса разупорядочивания, а увеличения энтропии как показателя естественного изменения. Легко найти, что в последнем примере энтропия смешения равна 18,7 Дж/(К·моль).

Из ΔG_{mix} и ΔS_{mix} можно рассчитать энтальпию смешения двух идеальных газов. Использование $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, так как смешение происходит при постоянной температуре ($\Delta T = 0$), приводит к

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (8.2.3)^\circ$$

Изменение энтальпии равно нулю, что и следует ожидать для системы, в которой нет взаимодействий между молекулами. Таким образом, вся движущая сила смешения обусловлена увеличением энтропии системы.

Знания ΔG_{mix} достаточно для определения изменения объема при смешении; поскольку $(\partial G/\partial p)_{T,n} = V$, можно найти ΔV_{mix} , дифференцируя ΔG_{mix} по давлению. Но ΔG_{mix} не зависит от p , и поэтому объем смешения равен нулю:

$$\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (8.2.4)^\circ$$

Это также следовало ожидать для системы, в которой молекулы не взаимодействуют.

Знание ΔG и ΔS приводит к ΔH . Знание ΔH и ΔV приводит к ΔU . Мы видели, что ΔH_{mix} и ΔV_{mix} равны нулю, и, поскольку смешение происходит при постоянном общем давлении, находим

$$\Delta U_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - p\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (8.2.5)^\circ$$

Таким образом, при смешении изменения внутренней энергии не происходит.

Все эти выводы изменяются, когда газы отклоняются от идеальности. Тем не менее обычно остается верным тот факт, что, когда смешиваются реальные газы, функция Гиббса уменьшается, однако она имеет более сложную зависимость от давления, температуры и концентрации, чем даваемая уравнением (8.2.1). Энтропия системы возрастает, но не на величину $-\Delta G_{\text{mix}}/T$; это означает, что имеется также и энтальпия смешения. В реальном случае ΔG_{mix} зависит от давления, так как на нее влияют межмолекулярные силы, и поэтому объем образца будет в общем изменяться (для постоянных T и p).

Заметим, что мы обычно говорим об уменьшении ΔG_{mix} при смешении. В особых условиях бывают исключения. Когда два газа находятся в одном и том же сосуде в условия таковы, что они на-

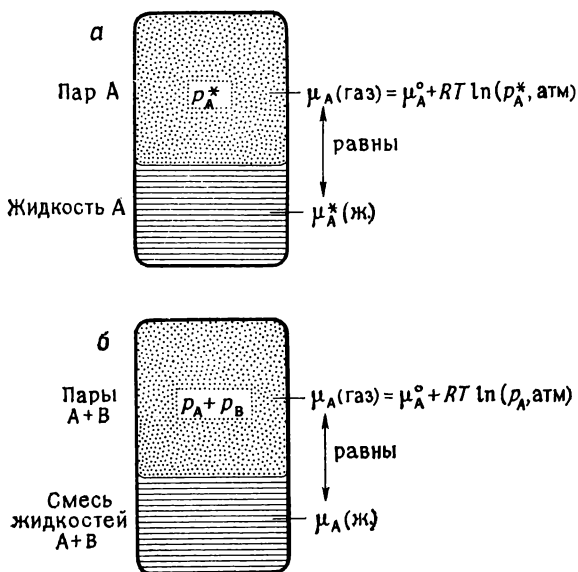


Рис. 8.3. Химический потенциал чистой жидкости в равновесии с паром (а) и смеси жидкостей в равновесии с их парами (б).

ходятся выше своих критических температур (и поэтому по определению не являются жидкостями), а давление повышается до больших значений, некоторые газы не смешиваются, а ведут себя подобно несмешивающимся жидкостям. В этих случаях энтальпия смешения положительна и доминирует член $T\Delta S$; поэтому ΔG_{mix} отрицательна для процесса расслаивания.

Химический потенциал жидкостей. Рассмотрим контейнер, в котором содержится жидкость в равновесии с ее паром (рис. 8.3). Поскольку химический потенциал во всей системе один и тот же, $\mu(\text{ж.}) = \mu(\text{газ})$. Поэтому химический потенциал жидкости можно выразить через химический потенциал пара и, следовательно, через давление пара:

$$\mu(\text{ж.}) = \mu(\text{газ}) = \mu^\circ + RT \ln(p, \text{атм}).$$

Как обычно, мы предполагаем, что пар ведет себя идеально. Если имеется только один компонент (компонент А), то химический потенциал чистой жидкости будет

$$\mu_A^*(\text{ж.}) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A^*, \text{атм}),$$

где p_A^* — давление пара чистой жидкости (звездочка использована для обозначения чистого компонента). Если имеется несколько компонентов, то химический потенциал А в жидкости по-прежнему

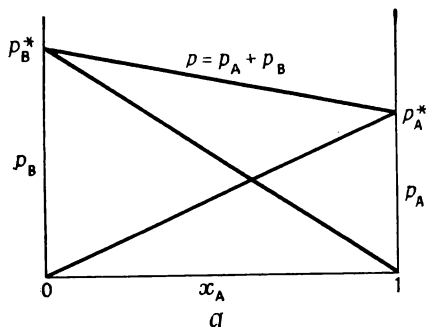
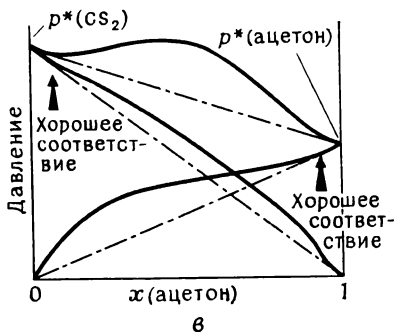
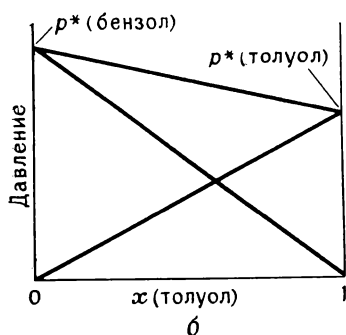


Рис. 8.4. а — давление пара идеального раствора; б — экспериментальное давление пара смеси бензол—толуол; в — сильное отклонение от идеальности, наблюдаемое для смеси сероуглерод—ацетон.



равен химическому потенциалу А в паре (иначе А не был бы в равновесии). Если давление пара А равно p_A , то можно написать $\mu_A(\text{ж.}) = \mu_A(\text{газ}) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A, \text{атм})$.

Последние два уравнения можно скомбинировать, чтобы исключить стандартный потенциал, и это дает

$$\mu_A(\text{ж.}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln(p_A/p_A^*). \quad (8.2.6)^\circ$$

Это уравнение выражает химический потенциал μ_A жидкости в смеси через химический потенциал чистой жидкости μ_A^* и давление пара для обоих случаев.

Конечный этап состоит в преобразовании члена p_A/p_A^* . Когда А нет в растворе, это отношение равно нулю, так как $p_A=0$. Когда имеется только А, это отношение равно 1, так как $p_A=p_A^*$. Рауль предположил, что для концентрации А выполняется линейное соотношение, поэтому можно написать

$$\text{закон Рауля: } p_A = x_A p_A^*, \quad (8.2.7)^\circ$$

где x_A — мольная доля А, а p_A изменяется от 0 до p_A^* при изменении x_A от 0 (нет А) до 1 (только А); см. рис. 8.4, а.

Некоторые растворы, особенно химически подобных компонентов, очень хорошо удовлетворяют закону Рауля. Если молекула одного вещества взаимодействует с ее соседями и если они одного типа, то давление пара этого компонента почти такое же, как если бы она была в окружении таких же молекул, как она сама. Это иллюстрируется на рис. 8.4, б, который показывает поведение бензола и толуола (метилбензола). Растворы, которые подчиняются закону Рауля во всем интервале состава, называются *идеальными*. Уравнения, относящиеся к идеальным растворам, будут обозначаться индексом «°» у номера уравнения.

Непохожие вещества сильно отклоняются от закона Рауля; но даже они соответствуют этому закону, когда система содержит почти чистый один из компонентов. Это означает, что для избыточного компонента («растворителя») давление пара достаточно хорошо описывается уравнением (8.2.7) вблизи $x \approx 1$ (рис. 8.4, в).

В идеальном растворе давление пара компонента, присутствующего в небольшом количестве («растворенное вещество»), согласуется с законом Рауля. Обнаружено, что в неидеальных растворах давление пара растворенного вещества линейно зависит от количества вещества, находящегося в низких концентрациях, но эта прямая линия не совпадает с линией, соответствующей закону Рауля. Это означает, что давление пара растворенного вещества подчиняется уравнению

$$\text{закон Генри: } p_B = x_B K_B, \quad (8.2.8)$$

где x_B — мольная доля растворенного вещества, а K_B — некоторая константа (с размерностью давления). Это проиллюстрировано на рис. 8.5. Системы, подчиняющиеся закону Генри, менее идеальны, чем подчиняющиеся закону Рауля, и называются *идеальными разбавленными растворами*.

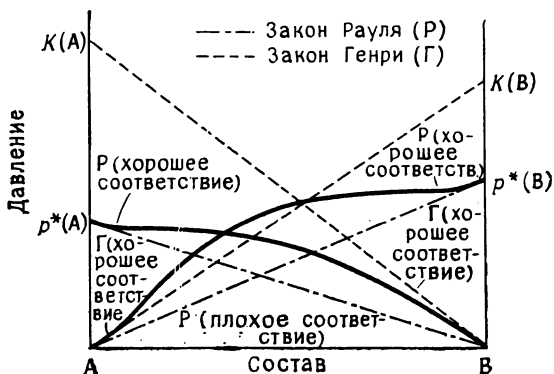


Рис. 8.5. Области применимости законов Рауля (Р) и Генри (Г).

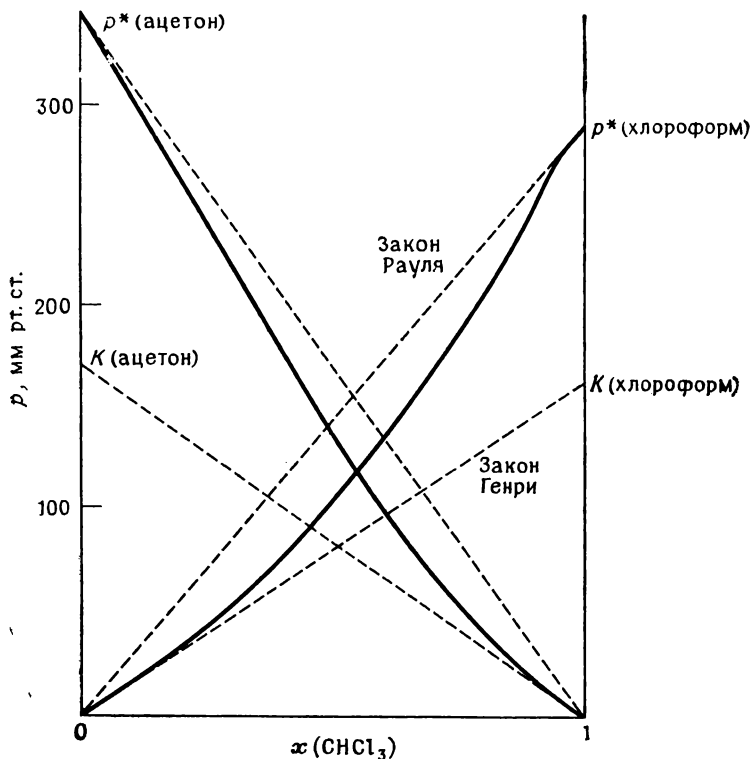


Рис. 8.6. Экспериментальные кривые давления пара в смеси ацетон — хлороформ.

Пример. Давление пара и парциальные давления пара смеси ацетона (пропанола) и хлороформа (трихлорметана) измерялись в интервале от чистого ацетона до чистого хлороформа при 35°C . Были получены следующие результаты:

x (хлороформ)	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
p (хлороформ), мм рт. ст.	0	35	82	142	219	293
p (ацетон), мм рт. ст.	347	270	185	102	37	0

Подтвердите, что смесь подчиняется закону Рауля для компонента в большем избытке и закону Генри для второстепенного компонента. Найдите константы закона Генри.

Метод. Строим график зависимости парциальных давлений пара и общего давления пара от мольных долей. Закон Рауля можно проверить, сравнивая данные с прямой линией, проведенной согласно $p_A = x_A p_A^*$. Закон Генри можно проверить, найдя некоторое значение K_A , такое, чтобы на линию $p_A = x_A K_A$ укладывались данные для небольших значений x_A .

Ответ. Данные нанесены на график (рис. 8.6) вместе с линией, соответствующей закону Рауля. Для выполнения закона Генри требуется, чтобы K (ацетон) = 175 мм рт. ст. и K (хлороформ) = 165 мм рт. ст.

Таблица 8.1

Константы закона Генри при 25 °С, K (в мм рт. ст.)

	Вода	Бензол
H_2	$5,34 \cdot 10^7$	$2,75 \cdot 10^6$
N_2	$6,51 \cdot 10^7$	$1,79 \cdot 10^6$
O_2	$3,30 \cdot 10^7$	
CO_2	$1,25 \cdot 10^6$	$8,57 \cdot 10^4$
CH_4	$3,14 \cdot 10^6$	$4,27 \cdot 10^5$

Комментарий. Отметьте, что для очень небольших отклонений соответственно от $x_A=1$ и $x_A=0$ данные отклоняются как от закона Рауля, так и от закона Генри. Метод приведения таких реальных систем в соответствие с предельными законами Рауля и Генри рассмотрен в разд. 8.5.

Некоторые данные для закона Генри приведены в табл. 8.1, а их применение к оценке растворимости газов проиллюстрировано в следующем примере.

Пример (вопрос 6). Используйте данные закона Генри для оценки растворимости кислорода в воде при 25 °С и парциальном давлении 190 мм рт. ст. *Метод.* Мольная доля растворенного вещества (кислород) определяется по закону Генри как $x = p/K$, где p — парциальное давление. Мы рассчитаем число молей кислорода, растворенного в 1000 г воды; поскольку количество растворенного газа мало, можно аппроксимировать мольную долю следующим образом:

$$x(O_2) = n(O_2) / \{n(O_2) + n(H_2O)\} \approx n(O_2) / n(H_2O),$$

откуда

$$n(O_2) \approx p(O_2)n(H_2O)/K(O_2).$$

Ответ. $n(O_2) \approx (190 \text{ мм рт. ст.}) \times (1000 \text{ г}/18 \text{ г/моль}) / (3,30 \cdot 10^7 \text{ мм рт. ст.}) \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$

Поскольку $3,2 \cdot 10^{-4}$ моля кислорода растворено в 1 кг воды, концентрация кислорода будет $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, или приблизительно $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Комментарий. Знание констант закона Генри для жиров и жидкостей важно для проблемы дыхания, особенно когда парциальное давление кислорода аномально, как при погружениях на глубины или восхождениях на горы. Этот вопрос еще раз обсуждается на стр. 302.

Для начала продолжим рассмотрение идеальных растворов. На основании экспериментальной информации, которую суммирует закон Рауля, уравнение (8.2.6) можно записать в виде

$$\mu_A(\text{ж.}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln x_A. \quad (8.2.9)^\circ$$

Это важное уравнение, которое может быть использовано как альтернативное определение идеального раствора, позволяет выразить

химический потенциал компонента жидкой смеси через количество имеющегося вещества.

Почему некоторые жидкости смешиваются. В качестве первого примера практического применения уравнения (8.2.9) рассмотрим гиббсову функцию смешения жидкостей А и В. Если смешиваются А в количестве n_A и В в количестве n_B , то функция Гиббса изменяется от

$$G_i = n_A \mu_A^*(\text{ж.}) + n_B \mu_B^*(\text{ж.})$$

для отдельных чистых жидкостей до

$$G_f = n_A \{ \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln x_A \} + n_B \{ \mu_B^*(\text{ж.}) + RT \ln x_B \}$$

для смеси. Изменение при смешении равно

$$\Delta G \equiv G_f - G_i = nRT \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}, \quad (8.2.10)$$

где n — общее количество жидкости $n_A + n_B$.

Последнее уравнение показывает, что гиббсова функция смешения жидкостей с образованием идеального раствора такая же, как для смешения идеальных газов в той же пропорции. Все выводы, сделанные для идеальных газов, верны и здесь: энтропия смешения положительна, энтальпия смешения равна нулю и объем не изменяется. Тем не менее смысл идеальности несколько различается для этих двух случаев. В идеальных газах нет взаимодействия А—А, А—В и В—В не равны нулю, но все они фактически одинаковы.

Реальные растворы образуются из жидкостей, в которых взаимодействия А—А, А—В и В—В различны. Устранение взаимодействий А—А и В—В и замена их взаимодействиями А—В сопровождаются изменением энтальпии. Если взаимодействия А—А и В—В более выгодны, чем А—В, то ΔH_{mix} положительна, и ее вклад в ΔG_{mix} может превзойти благоприятствующий энтропийный член, и жидкости будут расслаиваться.

8.3. Растворы нелетучих растворенных веществ.

Коллигативные свойства

Теперь мы достаточно хорошо информированы, чтобы легко объяснить влияние растворенного вещества на точки кипения и замерзания жидкостей, а также некоторые родственные явления. В этом разделе мы увидим, как рассчитать повышение точки кипения, понижение точки замерзания и осмотическое давление идеальных растворов. Эти свойства зависят от количества растворенного вещества, но не от его природы, и по этой причине они носят название *коллигативных* (что значит «зависящие от числа молекул»). Полезно также рассмотреть слово «коллигативный» как означа-

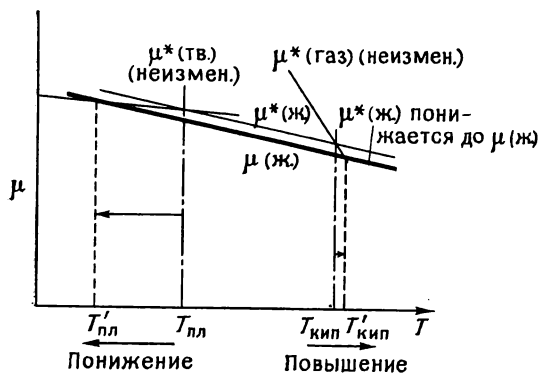


Рис. 8.7. Химический потенциал растворителя в присутствии растворенного вещества.

ющее свойства, связанные друг с другом общим объяснением.

Сделаем два предположения. Первое состоит в том, что *растворенное вещество нелетуче*. Это означает, что его нет в паровой фазе, и, следовательно, в газовой фазе содержатся только пары растворителя. Второе предположение заключается в том, что *нелетучее растворенное вещество не растворяется в твердом растворителе*. Это существенное упрощение. Его можно избежать, применив больше алгебры, однако при этом не будут введены новые принципы. Оба эти ограничения будут сняты при качественном описании в гл. 10.

Общим следствием коллигативных свойств является модификация химического потенциала жидкого растворителя в присутствии растворенного вещества. Когда химический потенциал жидкости уменьшается, точка кипения повышается, а точка замерзания понижается (рис. 8.7). Материал предыдущего раздела и, в частности, уравнение (8.2.9), $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ показывают, что в присутствии растворенного вещества химический потенциал уменьшается на величину $RT \ln x_s$ (x_s — мольная доля растворителя), и поэтому можно быть уверенным, что точки кипения повышаются, а точки замерзания понижаются в присутствии растворенного вещества.

Физическая причина снижения химического потенциала не может быть обусловлена изменением межмолекулярных сил, так как оно происходит даже в случае идеальных растворов. Если это не энтальпийный эффект, то он должен быть энтропийным. В отсутствие растворенного вещества чистый жидкий растворитель имеет некоторую энтропию (отражающую степень его разупорядоченности) и некоторую энтальпию. Давление пара возникает из-за тенденции вселенной к приобретению максимальной энтропии, и испарение жидкости, при котором образуется более разупорядоченный газ, является одним из положительных вкладов в энтропию. В при-

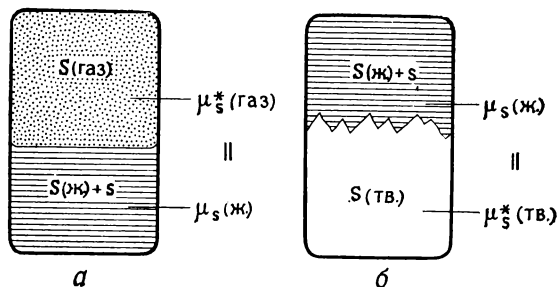


Рис. 8.8. *а* — равновесие жидкость — пар и повышение точки кипения; *б* — равновесие жидкость — твердое вещество и понижение точки замерзания.

существовании растворенного вещества в растворе появляется дополнительная разупорядоченность, которой не было в чистом растворителе. Следовательно, тенденция растворителя к приобретению более высокой энтропии за счет образования пара не такая уж непреодолимая. Когда в растворе уже имеется дополнительная разупорядоченность, не так много пара должно образоваться, чтобы выровнять химические потенциалы двух фаз, и поэтому давление пара уменьшается. Подобное рассмотрение применимо и к плавлению, но здесь повышенная разупорядоченность раствора увеличивает тенденцию твердой фазы к разрушению. Это может происходить при более низкой температуре, чем для чистого растворителя (для данной температуры — $T\Delta S$ более отрицательно, так как ΔS более положительна), и поэтому точка плавления понижается.

Ведущим принципом для количественной обработки служит поиск температуры, при которой одна фаза (паровая или твердая) имеет тот же самый химический потенциал, что и растворитель в растворе. Это равновесная температура, и поэтому она является новой точкой кипения или замерзания. В следующих нескольких параграфах показано, как эта идея реализуется.

Как повышается точка кипения. Нас интересует равновесие между паром растворителя и растворителем в растворе (рис. 8.8, *а*). Равновесие достигается при температуре, которая дается выражением $\mu_S^*(\text{газ}) = \mu_S(\text{ж.}) = \mu_S^*(\text{ж.}) + RT \ln x_S$.

Растворитель указан индексом «S», а нелетучее растворенное вещество — индексом «s». Отсюда

$$\ln(1 - x_s) = \{\mu_S^*(\text{газ}) - \mu_S^*(\text{ж.})\} / RT = \Delta G_{\text{исп, м}}(T) / RT,$$

где $\Delta G_{\text{исп, м}}$ — мольная функция Гиббса для испарения чистого растворителя, а x_s — мольная доля растворенного вещества ($x_s + x_s = 1$).

Имеются различные пути решения этого уравнения для T через x_s . Например, используется уравнение Гиббса — Гельмгольца (6.2.4) и точно учитывается температурная зависимость ΔG . Этот путь мы оставим как упражнение (задача 8.25). Более простая процедура состоит в следующем. Когда $x_s = 0$, температура кипения равна T^* , и поэтому в данном случае

$$\ln 1 = \Delta G_{\text{исп,м}}(T^*)/RT^*.$$

Комбинация этого уравнения с предыдущим и использование равенства $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ приводят к

$$\begin{aligned} \ln(1 - x_s) - \ln 1 &= \left\{ \frac{\Delta G_{\text{исп,м}}(T)}{RT} \right\} - \left\{ \frac{\Delta G_{\text{исп,м}}(T^*)}{RT^*} \right\} = \\ &= \left\{ \frac{\Delta H_{\text{исп,м}}(T)}{RT} \right\} - \left\{ \frac{\Delta S_{\text{исп,м}}(T)}{R} \right\} - \left\{ \frac{\Delta H_{\text{исп,м}}(T^*)}{RT^*} \right\} + \\ &\quad + \left\{ \frac{\Delta S_{\text{исп,м}}(T^*)}{R} \right\}. \end{aligned}$$

Отметим, что необходимо тщательно учесть температурную зависимость функции Гиббса.

Теперь предположим, что количество растворенного вещества настолько мало, что x_s много меньше единицы. Это имеет два смысла. Во-первых, член $\ln(1 - x_s)$ можно аппроксимировать как $-x_s$. Это следует из разложения в ряд

$$\ln(1 - x) = -x + x^2 + \dots \approx -x, \quad \text{когда } x \text{ мала.}$$

Далее, если $x_s \ll 1$, повышение точки кипения невелико. Следовательно, как энтальпию, так и энтропию испарения можно считать постоянными, так что $\Delta H(T) \approx \Delta H(T^*)$ и $\Delta S(T) \approx \Delta S(T^*)$. При введении этого соотношения в последнее уравнение энтропийный член сокращается и остается только энтальпийный член (который делится на разность температур). Комбинация этих приближений дает

$$x_s = - \left\{ \frac{\Delta H_{\text{исп,м}}}{R} \right\} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right).$$

Это уравнение можно перегруппировать в выражение для точки кипения T в присутствии растворенного вещества в количестве x_s . Конечное выражение можно еще упростить, сделав еще одно предположение, что $T \approx T^*$. Две обратные температуры дают $(T^* - T)/TT^*$, но это почти то же самое, что $(T^* - T)/(T^*)^2$. Записав $\Delta T = T^* - T$ для повышения точки кипения, получим конечное выражение

$$\Delta T \approx (RT^{*2}/\Delta H_{\text{исп,м}}) x_s. \quad (8.3.1)^\circ$$

В этой формуле нет никакой ссылки на природу растворенного вещества, а учитывается лишь его количество (x_s). Вот почему

здесь применим термин «коллигативный». Повышение точки кипения на самом деле зависит от свойств растворителя, и наибольшее изменение происходит в случае растворителей с высокими точками кипения и низкими молярными энтальпиями испарения. Например, для бензола $\Delta H_{\text{исп, м}} = 30,8$ кДж/моль и $T^* = 353$ К, откуда $\Delta T \approx (33,6 \text{ К}) x_s$, так что при молярной доле 0,1 любое нелетучее растворенное вещество повышает точку кипения на 3,4 К.

Повышение точки кипения можно использовать для определения относительной молекулярной массы растворимых нелетучих веществ. Метод в общих чертах описан в следующем примере.

Пример (вопрос 8). Покажите, что повышение точки кипения можно записать как $\Delta T = K_b m_s$, когда моляльность m_s растворенного вещества мала. Рассчитайте величину *эбулиоскопической постоянной* K_b для бензола. В опыте 10 г твердого вещества были растворены в 100 г бензола и было найдено, что точка кипения поднялась от 80,10 °С до 80,90 °С. Какова относительная молекулярная масса растворенного вещества?

Метод. Расчет основан на уравнении (8.3.1) и том факте, что молярная доля растворенного вещества мала. Из последнего следует, что

$$x_s = n_s / (n_s + n_s) \approx n_s / n_s.$$

Тогда действия с уравнением (8.3.1) довольно просты. Чтобы вычислить K_b , необходимы следующие данные для растворителя бензола: точка кипения (80,1 °С, 353,1 К), энтальпия испарения (30,8 кДж/моль), молярная масса (M_s , 78,11 г/моль).

Ответ. Из уравнения (8.3.1) при малой x_s находим

$$\Delta T \approx (RT_{\text{кип}}^{*2} / \Delta H_{\text{исп, м}}) m_s M_s = K_b m_s,$$

где $K_b = RT_{\text{кип}}^{*2} M_s / \Delta H_{\text{исп, м}}$. Подстановка цифровых значений дает

$$K_b = \frac{[8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (353,1 \text{ К})^2 \times (78,11 \text{ г/моль})}{(30,8 \text{ кДж/моль})} =$$

$$= 2,63 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}, \quad \text{или} \quad 2,63 \text{ К}/(\text{моль/кг}).$$

Это значит, что при одномолярной концентрации температура кипения повысилась бы на 2,63 К (если при этой концентрации раствор остается идеальным).

Из данных задачи следует, что $\Delta T = 0,80$ К, и поэтому вещество присутствует в концентрации

$$m_s = (0,80 \text{ К}) / (2,63 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}) = 0,304 \text{ моль/кг}.$$

Если молярная масса равна M_s , то раствор, приготовленный из 10 г растворенного вещества и 100 г растворителя, имеет моляльность $(10 \text{ г}/M_s) \times 10 \text{ кг}^{-1}$. Следовательно, молярную массу растворенного вещества можно найти из выражения

$$M_s = (10 \text{ г} \times 10 \text{ кг}^{-1}) / (0,304 \text{ моль/кг}) = 329 \text{ г/моль}.$$

Комментарий. Напомним, что при выводе формул предполагалось, что растворенное вещество при температуре кипения растворителя нелетуче. Отметим, что эбулиоскопическая постоянная велика для растворителей с высокой точкой кипения, высокой молярной массой, но низкой энтальпией испарения. Отметим также, что K_b зависит только от растворителя и не зависит от растворенного вещества. Типичные значения K_b таковы [в К/(моль/кг)]: 0,51 для воды, 3,04 для фенола, 2,37 для сероуглерода.

Как понижается точка замерзания. Нас интересует равновесие между чистым твердым растворителем (предполагается, что растворенное вещество нерастворимо в твердом растворителе) и растворителем в растворе, содержащем мольную долю x_s растворенного вещества s (рис. 8.8, б). В точке замерзания химические потенциалы чистого твердого вещества и растворителя с небольшой примесью равны:

$$\mu_s^*(\text{тв.}) = \mu_s(\text{ж.}) = \mu_s^*(\text{ж.}) + RT \ln x_s.$$

Единственное отличие между этим и предыдущим случаями состоит в том, что вместо химического потенциала пара появляется химический потенциал твердого растворителя. Следовательно, можно написать уравнение, аналогичное уравнению (8.3.1):

$$\Delta T \approx (RT^{*2}/\Delta H_{\text{пл,м}}) x_s. \quad (8.3.2)^\circ$$

Здесь $\Delta T = T^* - T$ — понижение точки замерзания, T^* — точка замерзания чистого твердого растворителя, а $\Delta H_{\text{пл,м}}$ — мольная энтальпия плавления.

Понижение точки замерзания — это коллигативное свойство, так как оно зависит только от количества, но не от природы растворенного вещества. Большие понижения свойственны растворителям с высокой точкой плавления и низкой энтальпией плавления. В случае бензола $\Delta H_{\text{пл,м}} = 9,84$ кДж/моль и $T^* = 278,7$ К; это дает понижение $\Delta T = (66,6 \text{ К}) x_s$. Это больше, чем соответствующее повышение точки кипения, как и следовало ожидать из общего обсуждения эффекта снижения химического потенциала (рис. 8.7). Измерение понижения точки замерзания является также методом определения относительной молекулярной массы (см. следующий пример).

Пример (вопрос 9). Покажите, что понижение точки замерзания может быть выражено в форме $\Delta T = K_f m_s$, где *криоскопическая постоянная* зависит только от растворителя. Рассчитайте величину K_f для бензола. 10 г растворенного вещества в 100 г бензола понижают точку кипения от 5,50 °С до —0,74 °С. Какова мольная масса растворенного вещества?

Метод. Расчет фактически идентичен приведенному в предыдущем примере, он основан на уравнении (8.3.2) и том факте, что мольная доля растворенного вещества мала. Для определения K_f необходимо знать точку замерзания бензола (5,5 °С), энтальпию плавления (9,84 кДж/моль) и мольную массу (78,11 г/моль).

Ответ. $\Delta T = K_f m_s$,

где

$$K_f = RT_{\text{пл}}^{*2} M_s / \Delta H_{\text{пл,м}}.$$

Для бензола

$$K_f = \frac{[8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (278,6 \text{ К})^2 \times (78,11 \text{ г/моль})}{(9,84 \text{ кДж/моль})} = 5,12 \text{ К}/(\text{моль/кг}).$$

Из данных задачи:

$$m_s = (6,24 \text{ К})/[5,12 \text{ К}/(\text{моль/кг})] = 1,22 \text{ моль/кг.}$$

При использовании того же метода, что и в предыдущем примере, это дает мольную массу

$$M_s = (10 \text{ г} \times 10 \text{ кг}^{-1})/(1,22 \text{ моль/кг}) = 82 \text{ г/моль.}$$

Комментарий. Точность результата зависит от того, насколько справедливо предположение об идеальном поведении и отсутствии растворенного вещества в твердом растворителе. Криоскопическая постоянная велика для растворителей с высоким молекулярным весом, и по этой причине часто используется камфора [$K_f = 40 \text{ К}/(\text{моль/кг})$]. Другие типичные значения K_f таковы [в $\text{К}/(\text{моль/кг})$]: 1,86 для воды, 7,27 для фенола, 20,0 для циклогексана.

Как оценить растворимость. Хотя это не точно коллигативное свойство, настоящий метод можно использовать для оценки растворимости твердого вещества в растворителе. Если кусок твердого вещества оставить в контакте с растворителем, то он будет растворяться до тех пор, пока растворитель не станет насыщенным. Насыщенный раствор соответствует случаю, в котором химический потенциал чистого твердого вещества равен химическому потенциалу *растворенного вещества* в насыщенном растворе (рис. 8.9). Первый равен $\mu_s^*(\text{тв.})$, а второй $\mu_s^*(\text{ж.}) + RT \ln x_s$, где $\mu_s^*(\text{ж.})$ — химический потенциал чистого жидкого *растворенного вещества* (идеального; предполагается соответствие закону Рауля). При насыщении

$$\mu_s^*(\text{тв.}) = \mu_s(\text{ж.}) = \mu_s^*(\text{ж.}) + RT \ln x_s.$$

Это точно такое уравнение, как в начале предыдущего подраздела, за исключением того, что величины относятся к растворенному веществу, а не к растворителю.

Начальное уравнение то же самое, но конечная цель иная. В данном случае мы хотим найти растворимость (мольную долю x_s в растворе) при некоторой температуре T , используя информацию о точке плавления и энтальпии плавления растворенного вещества. В точке плавления T^* чистого жидкого растворенного ве-

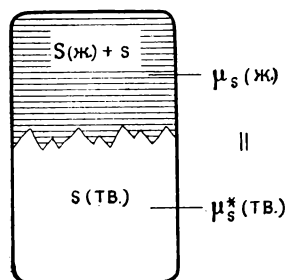


Рис. 8.9. Равновесие жидкое растворенное вещество — твердое вещество и равновесие растворимости.

щества $\Delta G_{\text{пл, м}} = 0$ и поэтому $\Delta G_{\text{пл, м}}(T^*)/T^*$ также равно нулю. Поскольку из последнего уравнения следует, что

$$\ln x_s = -\{\mu_s^*(\text{ж.}) - \mu_s^*(\text{тв.})\}/RT = -\Delta G_{\text{пл, м}}(T)/RT,$$

справедливо также следующее:

$$\ln x_s = -\left\{ \frac{\Delta G_{\text{пл, м}}(T)}{RT} - \frac{\Delta G_{\text{пл, м}}(T^*)}{RT^*} \right\}.$$

Предположение, что как ΔS , так и ΔH мало изменяются в интересующем нас интервале температур, позволяет обратить это уравнение в

$$\ln x_s = -\left\{ \frac{\Delta H_{\text{пл, м}}}{R} \right\} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (8.3.3)^\circ$$

Вблизи точки плавления $T \approx T^*$, и поэтому

$$x_s \approx \exp \left\{ \frac{\Delta H_{\text{пл, м}}}{RT^{*2}} (T - T^*) \right\}. \quad (8.3.4)^\circ$$

Следовательно, мольная доля растворенного вещества, находящегося в насыщенном растворе, экспоненциально возрастает с температурой.

Это уравнение количественно выражает общеизвестное мнение, что вещества с высокими температурами плавления и большими энтальпиями плавления имеют низкую растворимость.

Пример (вопрос 10). Оцените растворимость нафталина в бензоле при комнатной температуре (25 °C).

Метод. Если предполагается идеальное поведение, то можно использовать уравнение (8.3.4). Чтобы это сделать, нам необходимы энтальпия плавления нафталина (19,0 кДж/моль) и его точка плавления (80,2 °C). Мольную долю в растворе можно перевести в моляльность.

Ответ. Из уравнения (8.3.4)

$$x(\text{нафталин}) = \exp \left\{ \frac{-(19,0 \text{ кДж/моль}) \times (55,2 \text{ К})}{[8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \times (353,4 \text{ К})^2} \right\} = \exp(-1,01) = 0,365.$$

Поскольку мольная доля связана с числом молей выражением $x_s = n_s / (n_s + n_b)$, имеем $n_s = x_s n_b / (1 - x_s)$. Следовательно, число молей, находящихся в 1000 г бензола, равно

$$n_s = (0,365) \times (1000 \text{ г} / 78,1 \text{ г/моль}) / (1 - 0,365) = 7,36 \text{ моль}.$$

Таким образом, концентрация раствора при 25 °C составляет около 7,36 моль/кг. *Комментарий.* Предполагалось идеальное поведение; экспериментальный результат: 4,6 моль/кг. Отметим, что мольная доля x (нафталин) не зависит от растворителя (до тех пор, пока он идеальный), но моляльность зависит от его молекулярной массы.

Осмоз. Явление осмоса — это тенденция чистого растворителя проникать в раствор, отделенный от него мембраной, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворенного вещества

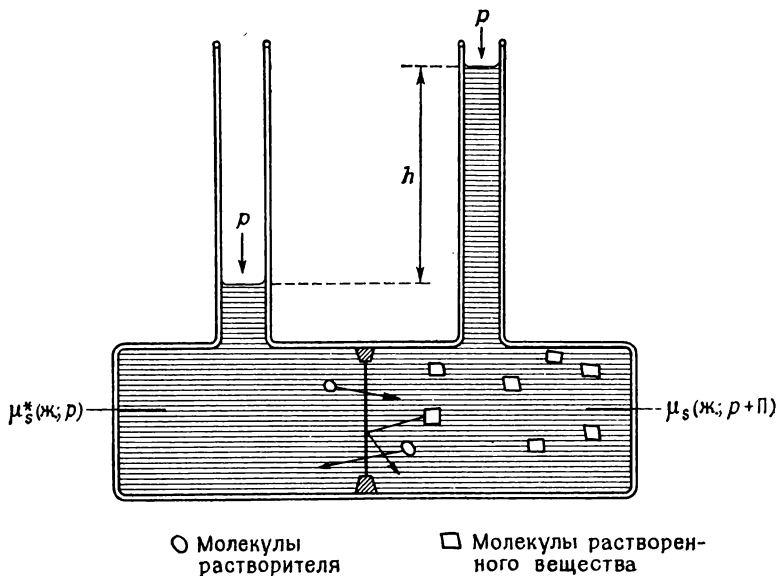


Рис. 8.10. Баланс эффектов, ответственных за осмотическое давление.

(такая мембрана называется *полупроницаемой*) (рис. 8.10). Одним из важных примеров этого процесса является транспорт через мембрану внутрь клеток. Осмос можно продемонстрировать, отделив водный раствор сахара от чистой воды мембраной из целлюлозы. Мембрана пропускает молекулы воды, но не пропускает большие молекулы сахара. Осмос вызывает проникновение воды в раствор, и, следовательно, объем раствора увеличивается (рис. 8.10). Поток можно остановить, применяя давление на раствор; давление, требуемое для полной остановки потока через мембрану, называется *осмотическим давлением* раствора.

Термодинамическое описание процесса довольно просто. Химический потенциал *растворителя* по обеим сторонам полупроницаемой мембраны должен быть одинаковым. С одной стороны находится чистый растворитель с потенциалом $\mu_s^*(ж.)$, а с другой стороны — растворитель, содержащий растворенное вещество s , но, когда система в равновесии, он испытывает дополнительное давление. Из-за беспорядочного распределения растворенного вещества химический потенциал растворителя в смеси меньше, чем потенциал чистого растворителя (энтропийный эффект), и поэтому чистый растворитель имеет термодинамическую тенденцию перетекать в раствор. Однако химический потенциал возрастает с давлением, и поэтому достигается баланс, когда

$$\mu_s^*(ж.; \text{давление } p) = \mu_s(ж.; \text{количество } x_s; \text{давление } p + \Pi), \quad (8.3.5)$$

где Π — дополнительное, осмотическое давление, необходимое для достижения равновесия. Присутствие растворенного вещества можно учесть обычным путем:

$$\mu_S(\text{ж.}; x_S; p + \Pi) = \mu_S^*(\text{ж.}; p + \Pi) + RT \ln x_S. \quad (8.3.6)^\circ$$

На стр. 178 мы видели, как сделать поправку на изменение давления:

$$\mu_S^*(\text{ж.}; p + \Pi) = \mu_S^*(\text{ж.}; p) + \int_p^{p+\Pi} V_m^* dp. \quad (8.3.7)$$

Если подставить уравнение (8.3.7) в уравнение (8.3.6), а уравнение (8.3.6) — в правую часть уравнения (8.3.5), то условие равновесия приобретает вид

$$\mu_S^*(\text{ж.}; p) = \mu_S^*(\text{ж.}; p) + RT \ln x_S + \int_p^{p+\Pi} V_m^* dp$$

или

$$-RT \ln x_S = \int_p^{p+\Pi} V_m^* dp \quad (8.3.8)^\circ$$

Последнее уравнение связывает осмотическое давление с мольной долей растворенного вещества (через $x_S = 1 - x_s$). Это показывает, что осмос является коллигативным свойством, так как Π зависит только от количества s и не зависит от его природы.

Для разбавленных растворов уравнение можно упростить. Сначала заменяем $\ln x_S$ на $\ln(1 - x_s) \approx -x_s$. Затем предполагаем, что мольный объем S не изменяется в интересующем нас интервале давлений. В таком случае V_m^* можно вынести за интеграл. Это дает

$$RT x_s = \Pi V_m^*.$$

Мольная доля растворенного вещества равна $n_s/(n_s + n_s)$, что для разбавленного раствора фактически равно n_s/n_s . Поскольку $n_s V_m^*$ — действительный объем растворителя (V), уравнение упрощается до вида

$$\text{уравнение Вант-Гоффа: } \Pi V = n_s RT. \quad (8.3.9)^\circ$$

Уравнение Вант-Гоффа очень напоминает уравнение идеального газа. Это не случайно, так как оба уравнения отражают фундаментальное физическое сходство систем на молекулярном уровне. Эта связь иллюстрируется на рис. 8.11. В равновесной осмотической системе растворенное вещество играет роль, аналогичную ато-

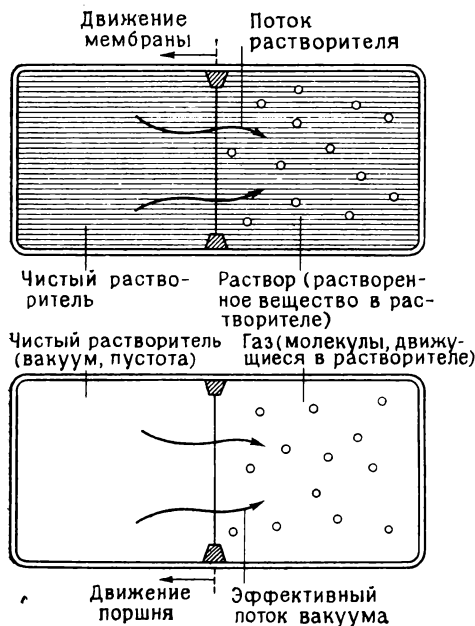


Рис. 8.11. Аналогия между осмотическим давлением и давлением газа.

мам идеального газа, а растворитель, который только является их носителем, — роль вакуума.

Кроме своего значения для метаболизма клеток, осмотическое давление имеет важное применение для определения молекулярных масс макромолекул, поскольку даже небольшие количества растворенного вещества могут вызывать заметное давление.

Пример (вопрос 11). Для измерения осмотического давления раствора поливинилхлорида (ПВХ) в циклогексаноне при 25 °С был использован осмометр типа, показанного на рис. 8.10. Получены следующие результаты (высота раствора h обусловлена потоком растворителя через полупроницаемую мембрану):

c , г/дм ³	2,0	3,0	5,0	7,0	9,0
h , см	0,922	1,381	2,250	3,002	3,520

Средняя плотность раствора равна 0,98 г/см³.

Найдите относительную молекулярную массу полимера.

Метод. Используем уравнение Вант-Гоффа и экстраполируем данные к нулевой концентрации, чтобы гарантировать идеальность. Высоту раствора можно пере-

вести в осмотическое давление, если знать плотность и ускорение g , обусловленное гравитацией. Давление $\Pi = \rho gh$. Молярная концентрация равна c/M , где M — молярная масса полимера. Из уравнения (8.3.9) следует, что $h = cRT/\rho gM$; поэтому график зависимости h от c имеет предельный наклон $RT/\rho gM$.

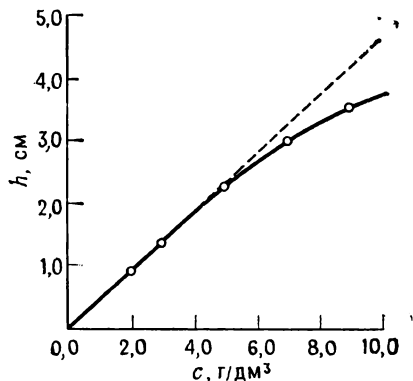


Рис. 8.12. Экспериментальные данные и предельный наклон (из примера на стр. 251).

Ответ. На рис. 8.12 приведен график зависимости h от c . Предельный наклон равен 0,461. Следовательно,

$$M = \frac{[8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ К})}{(0,461 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{дм}^3) \times (9,8 \text{ м}/\text{с}^2) \times (0,98 \text{ г}/\text{см}^3)} = 54 \text{ 800 г}/\text{моль}.$$

Комментарий. Полимер состоит из молекул разных молекулярных масс. Найденная величина является средней.

8.4. Смеси летучих жидкостей

В данном разделе мы свяжем точку кипения бинарной смеси с ее составом, а также состав пара с составом жидкости. Эти соотношения можно было установить ссылкой на закон Рауля, но при таком подходе мы ограничились бы лишь идеальными растворами. Это ограничение нужно снять, поэтому мы должны выяснить, как распространить наши рассуждения на реальные смеси.

Диаграммы давления пара. Если идеальный раствор содержит мольную долю x_A компонента А и x_B компонента В, то давление пара для обоих компонентов равно

$$p_A = x_A p_A^* \quad \text{и} \quad p_B = x_B p_B^*,$$

где p_A^* и p_B^* — давление пара чистых жидкостей при данной температуре. Таким образом, общее давление пара равно

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A. \quad (8.4.1)^\circ$$

Уравнение показывает, что общее давление пара при некоторой фиксированной температуре изменяется линейно с составом, причем оно равно p_B^* , когда отсутствует А, и p_A^* , когда отсутствует В. Эта зависимость приведена на рис. 8.13.

Рисунок 8.13 является также фазовой диаграммой. Это следствие того, что две фазы — жидкость и газ — находятся в равновесии при различных составах жидкой смеси. Если на жидкость некоторого состава a действует давление p' , которое больше общего давления пара, то весь образец сконденсируется в жидкость. Все точки

выше линии давления пара соответствуют ситуации, когда стабильной фазой является жидкость, и поэтому вся эта область отмечена как «жидкость». Ниже линии давления пара, т. е. при пониженных давлениях, стабиль-

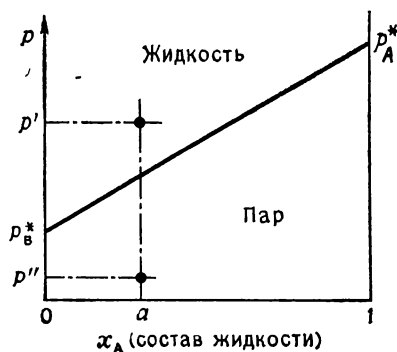


Рис. 8.13. Зависимость давления пара смеси от состава x_A жидкости.

ной фазой является газ. Если на жидкую смесь состава a действует давление p'' , то это способствует образованию газа, и поэтому весь образец испарится. Все точки в области ниже линии давления пара соответствуют газу как стабильной фазе, что отмечено соответствующим образом.

Состав пара может отличаться от состава жидкости, с которой он находится в равновесии. Из общих соображений следует, что пар должен быть богаче более летучим компонентом. Это можно подтвердить следующим образом. Мы знаем парциальные давления p_A и p_B , и поэтому мольные доли A и B в газовой фазе даются законом Дальтона:

$$y_A = p_A/p \quad \text{и} \quad y_B = p_B/p.$$

Но закон Рауля связывает парциальные давления с мольными долями A и B в жидкой фазе (x_A, x_B). Из уравнения (8.4.1) получаем

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}, \quad y_B = 1 - y_A.$$

Эти два уравнения связывают состав пара (y_A, y_B) с составом жидкости (x_A, x_B).

Последние уравнения подтверждают ожидание, что пар богаче более летучим компонентом (компонентом с большим давлением пара). Например, предположим, что жидкость содержит равные количества A и B , тогда $x_A = \frac{1}{2}$, $y_A = p_A^*/(p_A^* + p_B^*)$ и $y_B = p_B^*/(p_A^* + p_B^*)$; отсюда следует, что $y_A > y_B$ при $p_A^* > p_B^*$. В предельном случае нелетучего растворенного вещества, когда чистое вещество имеет нулевое давление пара при интересующей нас температуре, оно не появляется в газовой фазе, т. е. $y_B = 0$ при $p_B^* = 0$. Этот простой случай рассмотрен в предыдущем разделе.

Уравнение (8.4.1) показывает, как общее давление пара в равновесии со смесью зависит от состава жидкости. Поскольку известно, как выразить y_A через x_A , можно получить зависимость общего давления от состава пара:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}. \quad (8.4.2)^\circ$$

Эта кривая приведена на рис. 8.14. Она также является фазовой диаграммой, так как представляет собой границу между стабильными областями двух фаз.

Поскольку y_A и y_B непосредственно связаны с x_A и x_B , мы свободны в выборе переменных состава. Если нас больше интересует жидкость, то выбираем x_A как более удобную переменную, а если нас больше интересует газ, то выбираем y_A . При обсуждении дистилляции интерес представляют как состав газа, так и состав жид-

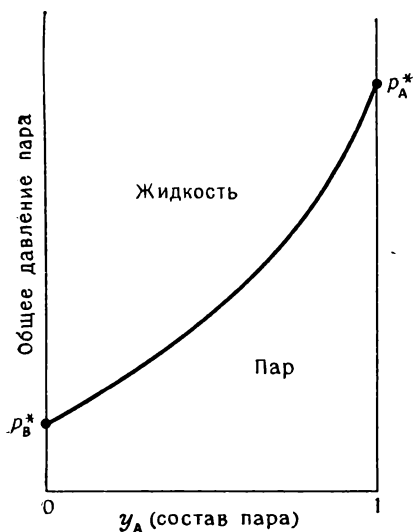


Рис. 8.14. Зависимость давления пара от состава пара.

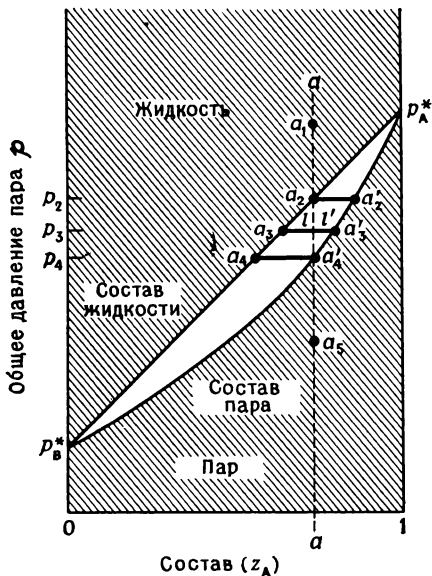


Рис. 8.15. Зависимость давления пара от общего состава.

кости. Отсюда следует, что обе фазовые диаграммы необходимо соединить в одну. Это сделано на рис. 8.15, где ось состава (обозначенная z_A) соответствует общему составу системы. Выше верхней линии имеется только жидкость, и z_A идентична x_A . Ниже нижней линии имеется только пар, и z_A идентична y_A . Между этими двумя линиями имеются и пар, и жидкость, и нам необходимо выяснить, какую информацию содержит эта область.

Чтобы понять смысл сектора между двумя линиями, рассмотрим, что произойдет, когда давление на смесь состава a (см. диаграмму) уменьшается. Система остается жидкой, пока p не снизится до a_2 — в этой точке жидкость и пар сосуществуют. В точке a_2 жидкость имеет состав a_2 , а присутствующие следы пара — состав a'_2 . При дальнейшем понижении давления жидкость движется к составу a_3 , пар — к составу a'_3 , но общий состав все еще a . Наконец, давление падает до точки на границе с областью газа. Состав жидкости a_4 , а состав пара $a'_4 \approx a$. Чтобы убрать последние следы жидкости, необходимо лишь бесконечно малое уменьшение давления, и тогда весь образец перейдет в пар состава a .

Относительное количество пара и жидкости при некотором давлении для данного общего состава можно определить с помощью *правила рычага*, согласно которому относительные количества фаз-

обратно пропорциональны расстоянию фазовых линий от линии общего состава. Например, когда давление равно p_3 (рис. 8.15), количество жидкости и пара дается выражением

$$\frac{n(\text{жидкость})}{n(\text{пар})} = \frac{l(a'_3a)}{l(a_3a)} = \frac{l'}{l},$$

где l' и l — длины на *стягивающей линии* на рисунке. Таким образом, при p_3 газ и жидкость находятся в почти равных количествах. При p_2 фактически нет пара, так как $l(a_2a) \approx 0$, а при p_4 фактически нет жидкости, так как $l(a'_4a) \approx 0$.

Правило рычага очень просто вывести. Пусть общий состав будет z_A , z_B , количество жидкости — $n(\text{ж.})$, а количество пара — $n(\text{газ})$. Общее количество вещества равно n , и поэтому

$$nz_A = n(\text{ж.})x_A + n(\text{газ})y_A$$

и

$$nz_A = n(\text{ж.})z_A + n(\text{газ})z_A;$$

следовательно,

$$n(\text{ж.})(x_A - z_A) + n(\text{газ})(y_A - z_A) = 0$$

или

$$\frac{n(\text{газ})}{n(\text{ж.})} = \frac{z_A - x_A}{y_A - z_A}.$$

Это и есть нужный результат.

Как рассматривать дистилляцию. Уменьшение давления при постоянной температуре является одним из путей проведения дистилляции; оно используется, например, в производстве растворимого кофе. Более принято проводить дистилляцию при постоянном давлении путем повышения температуры. Чтобы обсудить этот процесс, необходима *диаграмма температура — состав*.

Такая диаграмма для идеальной бинарной смеси приведена на рис. 8.16. Она интерпретируется почти так же, как и в случае диаграммы давление — состав, но есть и некоторые отличия. Принципиальное отличие состоит в том, что, поскольку газы стабильны при высоких температурах, эта новая диаграмма «перевернута» по отношению к диаграмме давления. Все точки выше равновесной линии жидкость — газ (линия точек кипения) относятся к газу. Кроме того, компонент с высокой точкой кипения обладает низким давлением пара, поэтому наклон линий противоположен наклону на диаграмме давление — состав.

Работа с диаграммой аналогична рассмотренной для случая диаграммы давление пара. Например, возьмем жидкую смесь состава a и нагреем ее от начального состояния a_1 . Она закипит при температуре, соответствующей a_2 . При этой температуре жидкость имеет состав a_2 , а пар — состав a'_2 . Пар богаче более лету-

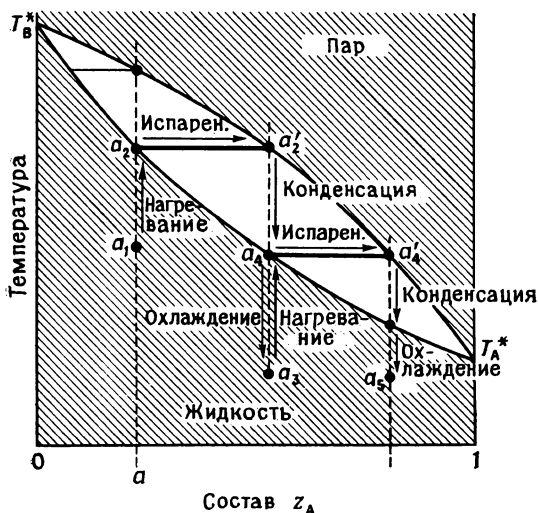


Рис. 8.16. Диаграмма температура — состав и процесс дистилляции.

чим компонентом (А); точно как подсказывает здравый смысл. Диаграмма позволяет установить как состав пара в точке кипения (a'_2), так и саму точку кипения (температура, соответствующая «стягивающей линии» $a_2a'_2$). Диаграмма соответствует лишь одному давлению, и она модифицируется, если давление изменяется.

В опытах по дистилляции пар отгоняется и конденсируется. Если пар в последнем примере отогнать и полностью сконденсировать, то первая капля даст жидкость состава a_4 , которая по сравнению с первоначальной смесью богаче более летучим компонентом. Оставшаяся жидкость богаче менее летучим компонентом, и поэтому точка кипения сдвигается к более высоким значениям.

При *фракционной дистилляции* (перегонке) цикл кипения и конденсации повторяется несколько раз. Если конденсат из последнего примера (состава a'_2 , но теперь охлажденный до точки a_3) снова нагреть, то он будет кипеть в точке a_4 и даст пар состава a'_4 , который еще богаче более летучим компонентом. Этот пар отгоняется, и первая капля конденсата — это жидкость состава a_5 ; далее процесс можно повторить. Повторение процесса приводит к конденсату, который в конце концов будет фактически чистым летучим компонентом.

Приведенные выше рассуждения применимы ко многим реальным смесям. Действительные кривые точка кипения — состав часто напоминают приведенные на рис. 8.16, особенно когда жидкости настолько близки по характеру, что образуют почти идеальный раствор. Тем не менее в ряде очень важных случаев заметны от-

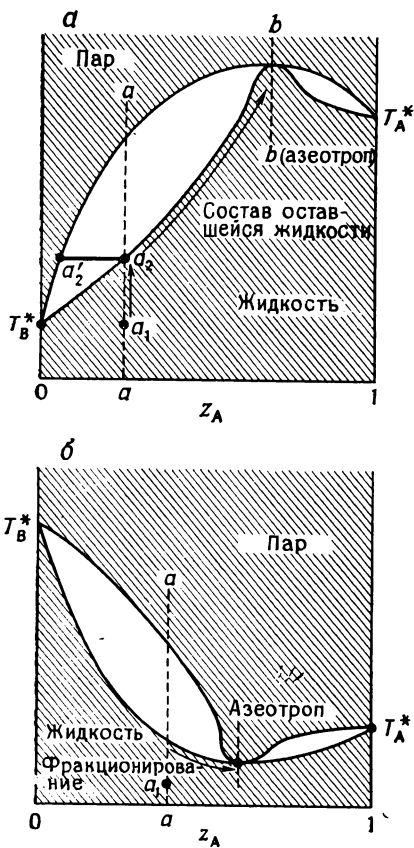


Рис. 8.17. Два типа азеотропных смесей: *a* — высококипящий азеотроп; *b* — низкокипящий азеотроп.

клонения от идеальности, которые иногда полностью нарушают процесс дистилляции. Возьмем случай, когда две жидкости образуют некие ассоциаты, например кластеры этанол—вода с водородными связями. В предельном случае можно считать, что в смеси образуются истинные соединения А—В. Образование таких кластеров А—В уменьшает давление пара смеси, и поэтому точка кипения повышается. Следовательно, вблизи 50% А/50% В точка кипения может лежать выше точки кипения каждого компонента (рис. 8.17, *a*). Кривая точек кипения в этом случае напоминает две кривые рассмотренного раннее типа. Точка соприкосновения этих кривых соответствует существованию стабильных кластеров А—В.

Теперь рассмотрим сказанное выше применительно к простой перегонке. Возьмем жидкость состава *a* слева от максимума на рис. 8.17, *a*. Пары (в a_2') кипящей смеси (в a_2) богаче компонентом В, и по мере испарения и отгонки пара состав оставшейся жидкости сдвигается слева направо по диаграмме. Точка кипения смеси растет, и пар становится богаче компонентом А. Когда испарится так много В, что жидкость достигнет состава *b*, пар будет иметь тот же состав, что и жидкость, и, следовательно, испарение будет происходить без дальнейшего изменения состава. Такая смесь называется *азеотропом* (от греческого «кипение без изменения»). Когда достигнута эта точка, две жидкости уже не могут быть разделены перегонкой, так как конденсат сохраняет состав жидкости. Одним из примеров является смесь HCl/вода, которая азеотропна при 20% HCl (по весу) и кипит (не изменяясь) при 108,6°C.

Другой тип отклонений от простого случая показан на

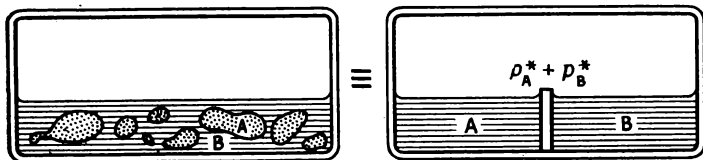


Рис. 8.18. Дистилляция двух несмешивающихся жидкостей может рассматриваться как совместная дистилляция отдельных компонентов.

рис. 8.17, б. Здесь давление пара смеси превышает предсказанное на основе закона Рауля («положительное отклонение» от закона), и поэтому точка кипения понижается и может опуститься ниже точки кипения более летучего компонента. Системы этого типа также проявляют азеотропные свойства, в чем можно убедиться, пытаясь фракционировать смесь от начального состава *a*. В цикле фракционирования состав пара сдвигается по направлению к азеотропному составу, но далее не может стать более концентрированным по отношению к А. Такое поведение свойственно смеси этанола с водой, которая кипит, не изменяясь, при температуре 78 °С, когда содержание воды составляет 4 %.

Последним случаем, который мы рассмотрим, является *дистилляция двух несмешивающихся компонентов*, например масла и воды. Поскольку они не смешиваются, их смесь можно рассматривать так, как будто каждый компонент помещен в отдельный сосуд (рис. 8.18). Если один компонент имеет давление пара p_A^* , а другой p_B^* , то общее давление будет $p = p_A^* + p_B^*$ и смесь закипит, когда $p_A^* + p_B^* = 1$ атм. Состав пара будет $y_A = p_A^* / (p_A^* + p_B^*) = p_A^*$ (атм). Присутствие другого компонента приведет к тому, что два вещества вместе будут кипеть при более низкой температуре, чем каждое в отдельности, поскольку кипение начнется, когда *общее* давление пара будет 1 атм. Эта температура достигается быстрее, если А может дать вклад p_A^* , а В — вклад p_B^* . Это является основой *перегонки с паром*, позволяющей перегонять некоторые чувствительные к нагреванию органические вещества при температуре более низкой, чем та, при которой они обычно кипят. Единственное препятствие состоит в том, что состав конденсата соответствует давлению паров компонентов, и поэтому масла с низкой летучестью перегоняются с малым относительным содержанием в дистилляте. Перегонка с паром служит также грубым методом определения относительной молекулярной массы.

8.5. Реальные растворы и активность

В этом разделе мы рассмотрим некоторые осложнения, возникающие в термодинамике реальных растворов. До сих пор мы рассматривали системы, которые подчинялись законам Генри и Рау-

ля (рис. 8.19). В общей форме химический потенциал растворенного вещества или растворителя равен

$$\mu_A(\text{ж.}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln(p_A/p_A^*), \quad (8.5.1)$$

где p_A^* — давление пара чистого А, а p_A — давление пара А для смеси. В случае идеального раствора как растворитель, так и растворенное вещество подчиняются закону Рауля при всех концентрациях, и последнее уравнение превращается в

$$\mu_A(\text{ж.}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln x_A.$$

Стандартным состоянием является чистая жидкость, оно достигается при $x_A = 1$.

Когда раствор отклоняется от закона Рауля, последнее уравнение может быть представлено в форме, в которой мольная доля x_A заменена активностью a_A :

$$\mu_A(\text{ж.}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln a_A. \quad (8.5.2)$$

Активность определена в этом уравнении, но если ее необходимо использовать, то она должна быть связана с составом системы. Поскольку уравнение (8.5.1) применимо всегда (единственное делаемое предположение состоит в том, что пар ведет себя идеально, но его можно не делать, если в качестве дополнительного усложнения ввести летучесть), сравнение с уравнением (8.5.2) дает

$$a_A = p_A/p_A^*. \quad (8.5.3)$$

Таким образом, одним из путей определения активности компонента в растворе, где его мольная доля равна x_A , является измерение давления его пара.

Если компонент присутствует в избытке (растворитель, обозначаемый индексом «S»), то стандартное состояние определить просто. Все растворители ближе соответствуют закону Рауля, когда они приближаются к абсолютной чистоте, и поэтому активность

растворителя a_s становится равной его мольной доле x_s , когда $x_s \rightarrow 1$. Для выражения этого полезно ввести коэффициент активности γ_s (гамма), который определяется как

$$a_s = \gamma_s x_s. \quad (8.5.4)$$

Когда $x_s \rightarrow 1$ (чистый растворитель), также $\gamma_s \rightarrow 1$.



Рис. 8.19. Одновременное применение закона Рауля и закона Генри.

Пример (вопрос 16). Из приведенных ниже данных по зависимости давления пара воды от концентрации сахара (сахарозы) при 25 °С рассчитайте активность и коэффициент активности растворителя:

m (сахароза), моль/кг	0,000	0,200	0,500	1,000	2,000
p (вода), мм рт. ст.	23,75	23,66	23,52	23,28	22,75

Метод. Активность дается формулой $a = p/p^*$, где p^* — давление пара чистого вещества. Коэффициент активности дается уравнением (8.5.4). Концентрацию можно перевести в мольную долю, если известна мольная масса растворителя (18,02 г/моль).

Ответ. Мольная доля воды равна

$$x(\text{вода}) = \frac{(1 \text{ кг}/18,02 \text{ г/моль})}{(1 \text{ кг}/18,02 \text{ г/моль}) + m(\text{сахароза}) \times (1 \text{ кг})} \cdot$$

Следовательно, можно составить такую таблицу:

m (сахароза), моль/кг	0,000	0,200	0,500	1,000	2,000
x (вода)	1,000	0,996	0,993	0,982	0,965
a (вода)	1,000	0,996	0,990	0,980	0,958
γ (вода)	1,000	1,000	0,997	0,998	0,993

Комментарий. Отметим, что коэффициент активности растворителя остается близким к единице; это обусловлено его большим избытком. Очень часто предполагают, что в разбавленных растворах коэффициент активности остается равным $\sim 1,000$. Пример показывает, как найти активность растворителя; из некоторых данных можно также найти активность растворенного вещества. В этом методе используется уравнение Гиббса — Дюгема (8.17.). См. задачу 11.15.

Химический потенциал растворителя равен

$$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln a_s = \mu_s^* + RT \ln x_s + RT \ln \gamma_s, \quad (8.5.5)$$

и за стандартное состояние (чистый жидкий растворитель) принято состояние, когда x_s становится равной единице. Преимущество формы последнего уравнения состоит в том, что все отклонения от идеальности содержатся в члене $RT \ln \gamma_s$ и поэтому любой расчет неидеального поведения концентрируется на этом члене.

Пример. Найдите выражение для гиббсовой функции смешения двух неидеальных жидкостей с образованием неидеального раствора и выражение для отклонения этой функции Гиббса от гиббсовой функции смешения с образованием идеального раствора. Последняя называется *избыточной гиббсовой функцией* смешения.

Метод. Можно применить аргументацию, которая привела к гиббсовой функции смешения для идеального раствора (стр. 233), но с использованием уравнения (8.5.5) для химического потенциала компонентов смеси.

Ответ. Повторение доводов, приведенных на указанной странице, дает

перед смешением: $G = n_A \mu_A^*(\text{ж.}) + n_B \mu_B^*(\text{ж.}),$

после смешения: $G = n_A \{ \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln a_A \} + n_B \{ \mu_B^*(\text{ж.}) + RT \ln a_B \},$

изменение: $\Delta G = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B$

или

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) = \\ &= RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B). \end{aligned}$$

Таким образом, избыточная функция равна

$$\Delta G_{E,m} = RT (x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B).$$

Комментарий. Поскольку коэффициенты активности могут зависеть от давления и температуры, энтальпия смешения может не быть равной нулю, а энтропия смешения может не иметь идеальной величины [уравнение (8.2.2)]. Следовательно, можно обсудить избыточную энтальпию и избыточную энтропию смешения неидеальных смесей. Смеси, которые имеют нулевую избыточную энтропию смешения, называются *истинными (регулярными) растворами*.

Активность и стандартное состояние компонента с низким относительным содержанием (растворенное вещество, обозначаемое индексом «s») необходимо обсудить более тщательно. Главная проблема состоит в том, что раствор становится идеальным разбавленным при низких концентрациях растворенного вещества — концентрациях, очень далеких от чистого жидкого растворенного вещества. Вначале мы установим смысл стандартного состояния растворенного вещества, которое подчиняется закону Генри, а затем рассмотрим отклонения от идеальности.

При достаточно низких концентрациях растворенное вещество подчиняется закону Генри: $p_s = K_s x_s$. В этом выражении K_s — некоторая постоянная, которая равна давлению пара чистого растворенного вещества, если только растворенное вещество подчиняется также закону Рауля (см. рис. 8.19). Равенство химических потенциалов в жидкой и паровой фазах дает

$$\begin{aligned} \mu_s(\text{ж.}) &= \mu_s(\text{газ}) = \mu_s^\circ + RT \ln(p_s, \text{атм}) = \\ &= \mu_s^\circ + RT \ln(K_s, \text{атм}) + RT \ln x_s. \end{aligned}$$

Теперь сделаем допущение, что растворенное вещество подчиняется закону Генри во всем интервале концентраций, а не только при низких концентрациях. Если бы было так, то химический потенциал гипотетического чистого растворенного вещества (который мы обозначим μ_s^\dagger) можно было бы получить, принимая, что в последнем уравнении $x_s = 1$:

$$\mu_s^\dagger = \mu_s^\circ + RT \ln(K_s, \text{атм}).$$

Конечно, закон Генри неприменим во всем интервале концентраций, однако мы увидим, что вполне можно принять это экстраполированное *гипотетическое* состояние за стандартное состояние. Тогда

$$\mu_s = \mu_s^\dagger + RT \ln x_s.$$

Теперь можно сделать важный шаг, допустив отклонения от поведения идеального разбавленного раствора (от закона Генри). Поскольку растворенное вещество подчиняется закону Генри при

достаточно низких концентрациях, можно использовать такой же прием, как в случае стандартных состояний реальных газов (стр. 185). Будем утверждать, что химический потенциал неидеального раствора дается выражением

$$\mu_s = \mu_s^\dagger + RT \ln a_s. \quad (8.5.6)$$

Стандартное состояние определяется как состояние, в котором мольная доля растворенного вещества равна единице, и оно подчиняется закону Генри. Хотя это определение своеобразно, оно имеет хорошо выраженный смысл, который поясняется графиком на рис. 8.20. Важно абсолютно ясно представлять себе смысл этого определения в связи с уравнением (8.5.6). Химический потенциал реальной системы при активности растворенного вещества, равной единице, конечно, имеет величину μ_s^\dagger ; тем не менее это не значит, что система находится в стандартном состоянии, поскольку стандартное состояние — это гипотетическое, недостижимое состояние.

Теперь покажем, как гипотетическое стандартное состояние используется на практике. Химический потенциал можно определить при некоторой мольной доле x_s , при которой активность равна a_s . Он связан с химическим потенциалом при некоторой низкой концентрации $x_{s, \text{низк}}$, при которой активность равна $a_{s, \text{низк}}$, соотношением

$$\mu_s(x_s) = \mu_s(x_{s, \text{низк}}) + RT \ln(a_s/a_{s, \text{низк}}). \quad (8.5.7)$$

Это точное соотношение, так как оно включает определение активности. При низкой концентрации $a_{s, \text{низк}} \rightarrow x_{s, \text{низк}}$, и, чтобы связать это соотношение с гипотетическим стандартным состоянием, можно использовать выражение для идеального разбавленного раствора (закон Генри):

$$\mu_s(x_{s, \text{низк}}) = \mu_s^\dagger + RT \ln x_{s, \text{низк}}. \quad (8.5.8)^\circ$$

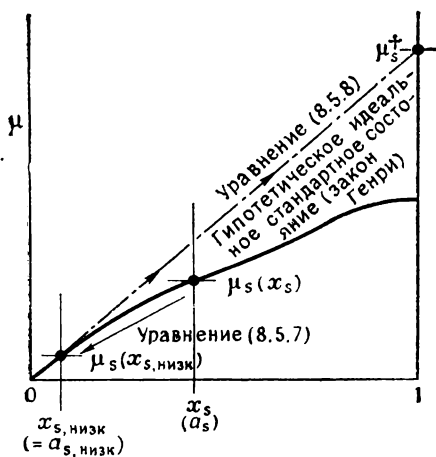


Рис. 8.20. Определение (гипотетического) стандартного состояния растворенного вещества на основании закона Генри.

Следовательно, химический потенциал при любом составе можно выразить через гипотетическое стандартное состояние уравнением

$$\mu_s(x_s) = \mu_s^\dagger + RT \ln x_{s, \text{низк}} + RT \ln (a_s/x_{s, \text{низк}}) = \mu_s^\dagger + RT \ln a_s. \quad (8.5.9)$$

Хотя стандартное состояние является гипотетическим, его можно обрисовать как чистое растворенное вещество, в котором, однако, окружение каждой молекулы такое же, как при бесконечном разбавлении. Польза от такого «нескладного» определения стандартного состояния та же, что и в случае реальных газов: отклонения от идеальности (которые в данном случае означают отклонения от закона Генри) содержатся только в логарифмическом члене, поскольку стандартное состояние определено отношением к идеальному поведению. Таким образом, мы должны ввести коэффициент активности γ_s :

$$a_s = \gamma_s x_s. \quad (8.5.10)$$

Раствор ведет себя идеально (в смысле закона Генри) при бесконечном разбавлении, и поэтому можно утверждать, что

$$a_s \longrightarrow x_s \text{ или } \gamma_s \longrightarrow 1 \text{ при } x_s \longrightarrow 0. \quad (8.5.11)$$

Отметим, что отклонения от идеальности исчезают при бесконечном разбавлении, если стандартное состояние рассматривается в связи с законом Генри, однако они исчезают для чистого вещества, если стандартное состояние рассматривается в связи с законом Рауля для растворителей.

Состав часто выражают через молярность или моляльность. Чтобы вместо мольных долей использовать эти величины, мы должны выбрать другое стандартное состояние, однако оно естественно вытекает из использованного до сих пор. Теперь стандартное состояние определяется как *состояние единичной моляльности, в котором, однако, раствор ведет себя идеально*. Его можно представить как гипотетическое состояние, в котором концентрация равна 1 моль/кг, но в котором окружение каждой молекулы растворенного вещества такое же, как при бесконечном разбавлении. Если химический потенциал этого состояния обозначить через μ_s° , то химический потенциал при общей моляльности m_s будет

$$\mu_s(m_s) = \mu_s^\circ + RT \ln \gamma_s + RT \ln (m_s, \text{ моль/кг}),$$

где новый, моляльный коэффициент активности имеет следующее свойство:

$$\gamma_s \longrightarrow 1, \text{ когда } m_s \longrightarrow 0 \text{ моль/кг.}$$

Отметим, что этот коэффициент активности отличается от определенного по шкале концентраций, выраженных в мольных долях.

Активность можно ввести с помощью уравнения

$$a_s = \gamma_s m_s \text{ (моль/кг)}, \quad (8.5.12)$$

$$a_s \longrightarrow 1, \text{ когда } m_s \longrightarrow 0 \text{ моль/кг.}$$

(Согласно определению, a_s — безразмерная величина.) Теперь получаем уравнение

$$\mu_s(m_s) = \mu_s^\circ + RT \ln a_s. \quad (8.5.13)$$

Важно отдавать себе отчет, что определения стандартных состояний и активностей могут быть разными (см. подразд. 8.5.A). Мы будем применять активности и стандартные состояния в следующих нескольких главах и увидим, что их применение гораздо менее запутано, чем их определение.

8.5.A. Стандартные состояния. Для *растворителя* (главный компонент) используем закон Рауля и в качестве стандартного состояния берем чистый растворитель.

Тогда

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s,$$

где

$$a_s = \gamma_s x_s; \quad \gamma_s \longrightarrow 1, \text{ когда } x_s \longrightarrow 1 \text{ (чистый растворитель).}$$

Для *растворенного вещества* (компонент с низким содержанием) используем закон Генри и в качестве стандартного состояния берем *гипотетическое* состояние чистого растворенного вещества, в котором окружение каждой молекулы такое же, как при бесконечном разбавлении. Тогда

$$\mu_s = \mu_s^\dagger + RT \ln a_s,$$

где

$$a_s = \gamma_s x_s; \quad \gamma_s \longrightarrow 1, \text{ когда } x_s \longrightarrow 0 \text{ (бесконечное разбавление).}$$

Альтернативно используем закон Генри, однако в качестве стандартного состояния берем гипотетическое состояние *единичной молярности* (или единичной молярности), в котором тем не менее окружение каждой молекулы такое же, как при бесконечном разбавлении. Тогда

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s,$$

где

$$a_s = \gamma_s m_s \text{ (моль/кг)}; \quad \gamma_s \longrightarrow 1, \text{ когда } m_s \longrightarrow 0 \text{ моль/кг.}$$

8.6. Как растворенное вещество видоизменяет поверхностное натяжение

Рассмотрим две фазы в контакте. Они могут быть любой природы, но для определенности мы рассмотрим две жидкие фазы и обозначим их α и β . Объемы фаз равны $V^{(\alpha)}$ и $V^{(\beta)}$. В целом система состоит из нескольких компонентов J , каждый в количестве n_J . Компоненты распределены в каждой фазе неравномерно, так как тонкий слой на поверхности раздела фаз может быть обогащен или обеднен каким-то из веществ. Например, детергент будет накапливаться на поверхности раздела масло — жидкость. Проблема, рассматриваемая в этом разделе, состоит в том, как избыточная концентрация на поверхности раздела фаз может повлиять на поверхностное натяжение: будет ли поверхностное натяжение увеличиваться или уменьшаться, если компонент имеет тенденцию накапливаться на поверхности раздела фаз?

На этот вопрос можно ответить, основываясь на термодинамических доводах, которые состоят в следующем. Пусть общая функция Гиббса для системы равна G , а функции Гиббса для наших двух фаз при условии, что обе они гомогенны вплоть до гипотетической хорошо развитой поверхности, делящей две фазы, равны $G^{(\alpha)}$ и $G^{(\beta)}$. Сумма $G^{(\alpha)} + G^{(\beta)}$ отличается от истинной общей функции G на величину, которую мы назовем *поверхностной функцией Гиббса* $G^{(\sigma)}$:

$$G^{(\sigma)} = G - [G^{(\alpha)} + G^{(\beta)}]. \quad (8.6.1)$$

Аналогично, если объем раствора содержит компонент J в фазе α в количестве $n_J^{(\alpha)}$, а в фазе β в количестве $n_J^{(\beta)}$, причем обе фазы рассматриваются как гомогенные, то общее количество J отличается от его суммарного количества в обеих фазах на величину

$$n_J^{(\sigma)} = n_J - [n_J^{(\alpha)} + n_J^{(\beta)}]. \quad (8.6.2)$$

Избыточное количество вещества можно выразить как количество на единицу площади поверхности раздела фаз, введя понятие *избыточной поверхностной концентрации* Γ_J :

$$\Gamma_J = n_J^{(\sigma)} / \sigma, \quad (8.6.3)$$

где σ — площадь поверхности раздела. Отметим, что и $n_J^{(\sigma)}$, и Γ_J могут быть положительными (накопление J на поверхности раздела), или отрицательными (недостаток J на поверхности раздела).

Общее изменение G определяется изменениями T , p , σ и n_J :

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J.$$

Применение этого соотношения к G , $G^{(\alpha)}$ и $G^{(\beta)}$ приводит через уравнение (8.6.1) к выражению

$$dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J^{(\sigma)}, \quad (8.6.4)$$

поскольку при равновесии химические потенциалы компонентов одинаковы в каждой фазе ($\mu_J^{(\alpha)} = \mu_J^{(\beta)} = \mu_J^{(\sigma)}$). Аналогично выводу на стр. 232 при постоянной температуре это выражение интегрируется до

$$G^{(\sigma)} = \gamma\sigma + \sum_J \mu_J n_J^{(\sigma)}.$$

Мы ищем связь между изменением поверхностного натяжения $d\gamma$ и изменением состава. Поэтому применим доводы, которые на стр. 232 привели к уравнению Гиббса — Дюгема. Сравнивая

$$dG^{(\sigma)} = \gamma d\sigma + \sigma d\gamma + \sum_J n_J^{(\sigma)} d\mu_J + \sum_J \mu_J dn_J^{(\sigma)}$$

с

$$dG^{(\sigma)} = \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J^{(\sigma)}$$

[последнее уравнение — это уравнение (8.6.4) при постоянной температуре], приходим к выводу, что

$$\sigma d\gamma + \sum_J n_J^{(\sigma)} d\mu_J = 0 \quad (T \text{ постоянна}).$$

Деление на σ дает

$$\text{уравнение поверхностного натяжения Гиббса: } d\gamma = - \sum_J \Gamma_J d\mu_J \quad (8.6.5)$$

Уравнение Гиббса можно упростить следующим образом. Рассмотрим систему из двух компонентов. Тогда

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B.$$

Теперь выберем поверхность, делящую две фазы таким образом, чтобы избыточная поверхностная концентрация А была равна нулю: $\Gamma_A = 0$. На рис. 8.21 показано, как это можно сделать: с одной стороны поверхности (со стороны растворителя, если А — растворитель) А в недостатке, но с другой стороны (например, со стороны пара) А в избытке, и, если тщательно выбрать поверхность, эти два эффекта сократятся. Однако компонент В в общем не будет распределен точно так же, как А, и поэтому его избыточная поверхностная концентрация при том выборе поверхности, который

только что сделан, не будет равна нулю. Тогда последнее уравнение упростится до

$$d\gamma = -\Gamma_B d\mu_B \quad (T \text{ постоянна}),$$

следовательно,

$$\Gamma_B = -(\partial\gamma/\partial\mu_B)_T. \quad (8.6.6)$$

Это уравнение можно преобразовать дальше, если учесть, что в разбавленном растворе $d\mu_B = RT d \ln c_B$, и поэтому

$$\Gamma_B = (-1/RT) (\partial\gamma/\partial \ln c_B)_T = -(c_B/RT) (\partial\gamma/\partial c_B)_T. \quad (8.6.7)^\circ$$

Смысл последнего уравнения заключается в следующем. Если компонент имеет тенденцию накапливаться на поверхности раздела, то его избыточная поверхностная концентрация положительна. Чтобы удовлетворить последнему уравнению, градиент $(\partial\gamma/\partial c_B)_T$ должен быть отрицательным. Следовательно, когда растворенное вещество накапливается на поверхности, поверхностное натяжение *уменьшается*. В свою очередь, если известна концентрационная зависимость поверхностного натяжения, то можно рассчитать избыточную поверхностную концентрацию растворенного вещества. Примеры расчетов такого типа будут даны в задачах 8.43 и 8.44.

Наконец, этот раздел можно закончить, связав свойства, определяемые последним уравнением, с нашей концепцией строения идеальных растворов. При небольших концентрациях поверхностное натяжение линейно зависит от концентрации, и поэтому

$$\gamma = \gamma^0 + Kc_B,$$

где K — некоторая постоянная. Тогда из уравнения (8.6.7) получаем

$$\Gamma_B = Kc_B/RT = (\gamma^0 - \gamma)/RT.$$

Если разность $\gamma^0 - \gamma$ обозначить через π , *поверхностное давление*, то это уравнение превращается в

$$\pi\sigma = n_B^{(\sigma)} RT, \quad (8.6.8)^\circ$$



Рис. 8.21. Выбор поверхности, которая дает нулевую избыточную поверхностную концентрацию для растворителя. Истинные концентрации изображены справа.

которое представляет собой уравнение для двухмерного совершенного газа. Таким образом, поведение избытка вещества на поверхности разбавленного идеального раствора можно рассматривать как поведение молекул идеального газа, закрепленных на двумерной поверхности.

Материал этого раздела является основой для изучения *поверхностно-активных веществ*. Эти вещества представляют собой молекулы с длинными цепями типа мыл и детергентов (моющих средств), которые накапливаются на поверхности раздела вода—воздух и понижают поверхностное натяжение. Одним из эффектов понижения поверхностного натяжения является стабилизация *эмульсий* (взвесей масла в воде типа молока): площадь поверхности такой дисперсии очень велика, и, следовательно, поверхностная функция Гиббса также велика. В присутствии молекул детергента поверхностное натяжение уменьшается благодаря накоплению их на поверхности, это уменьшает функцию Гиббса и стабилизирует эмульсию. На молекулярном уровне причина стабилизации заключается в наличии как полярной группы, так и углеводородной группы с длинной цепью в одной и той же молекуле: углеводородный хвост вонзается в масляную фазу, а полярная головка торчит в воде.

Приложение. Метод отрезков, отсекаемых от осей ординат

Рассмотрим некоторое термодинамическое свойство X (например, объем или функцию Гиббса). Пусть бинарный раствор содержит n_A молей A и n_B молей B . Общее количество запишем как $n = n_A + n_B$, а мольные доли — как $x_A = n_A/n$ и $x_B = n_B/n$. Определим *среднее мольное свойство* как $X_m = X/n$. Парциальными мольными свойствами будут $X_{A,m} = (\partial X / \partial n_A)_{n_B}$ и $X_{B,m} = (\partial X / \partial n_B)_{n_A}$.

Рассмотрим $X_{A,m}$. Его можно записать как

$$X_{A,m} = (\partial X / \partial n_A)_{n_B} = (\partial n X_m / \partial n_A)_{n_B} = X_m + n (\partial X_m / \partial n_A)_{n_B}.$$

Так как $x_B = n_B/n$, то

$$\partial X_m / \partial n_A)_{n_B} = (\partial x_B / \partial n_A)_{n_B} (dX_m / dx_B) = (-n_B/n^2) (dX_m / dx_B),$$

и поэтому

$$X_{A,m} = X_m + n (-n_B/n^2) (dX_m / dx_B)$$

или

$$X_m = X_{A,m} + (dX_m / dx_B) x_B.$$

Последнее уравнение является ключевым результатом. Это уравнение прямой линии с наклоном (dX_m / dx_B) и отрезком $X_{A,m}$, отсекаемым от оси ординат. Поэтому строим график зависимости X_m от x_B и при выбранном значении x_B проводим касательную к

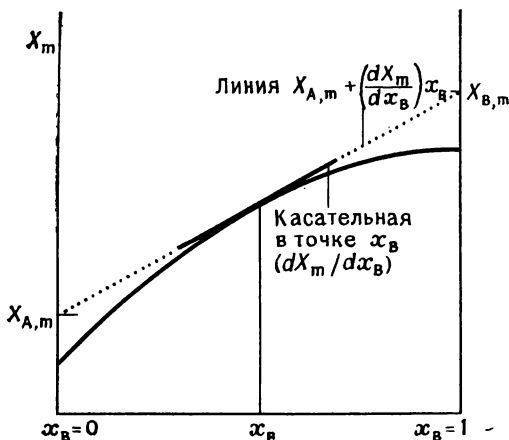


Рис. 8.22. Экстраполяция, необходимая для нахождения парциальных мольных величин $X_{A,m}$ и $X_{B,m}$ при составе x_B .

экспериментальной кривой. Эта линия пересекает ось $x_B=0$ в точке $X_{A,m}$ (рис. 8.22). Если А заменить на В, то те же аргументы покажут, что отрезок, отсекаемый от оси $x_B=1$, даст величину $X_{B,m}$ при выбранном составе.

Литература

- Adamson A. W., Physical chemistry of surfaces, Wiley-Interscience, New York, 1967.
- Bikerman J. R., Physical surfaces, Academic Press, New York, 1970.
- Davies J. T., Rideal E. K., Interfacial phenomena, Academic Press, New York, 1973.
- Harkins W. D., The physical chemistry of surface films, Reinhold, New York, 1952.
- Rowlinson J. S., Liquids and liquid mixtures, Butterworths, London, 1969.
- Guggenheim E. A., Mixtures, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- Hildebrand J. H., Scott R. L., Regular solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962.
- Hildebrand J. H., Scott R. L., Solubilities of non-electrolytes, Reinhold, New York, 1950.
- Alexander A. E., Hayter J. B., Determination of surface and interfacial tension, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 501, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- Mader W. J., Grady L. T., Determination of solubility, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 257, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- Overton J. R., Determination of osmotic pressure, in Techniques of chemistry (Weissberger A. and Rossiter B. W., eds.), V. 309, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- Parsons D. S. (ed.), Biological membranes, Clarendon Press, Oxford, 1975.

Задачи

8.1. Объем водного раствора хлорида натрия при 25 °С был измерен в шкале молярностей m . Было найдено, что данные можно описать выражением V (см³) = 1003 + 16,62 m + 1,77 $m^{3/2}$ + 0,12 m^2 [где $m \equiv m$ (моль/кг) и V обозна-

чает объем раствора, образованного из 1 кг воды]. Используя точное дифференцирование, найдите парциальный мольный объем компонентов при $m=0,1$ моль/кг.

8.2. Водный раствор сульфата магния ведет себя по-разному. При 18°C общий объем раствора, образующегося из 1 кг воды, приблизительно дается формулой $V(\text{см}^3)=1001,21+34,69(m-0,07)^2$, и эта формула применима до 0,1 моль/кг. Каков парциальный мольный объем: а) соли и б) растворителя при 0,05 моль/кг?

8.3. Метод отрезков, отсекаемых от осей ординат, описан в приложении (см. выше). Используйте его для построения графика парциальных мольных объемов HNO_3 в водной азотной кислоте при 20°C , основываясь на следующих данных (w — весовая доля HNO_3):

100 w	2,162	10,98	20,80	30,00	39,2	51,68
ρ , г/см ³	1,01	1,06	1,12	1,18	1,24	1,32
100 w	62,64	71,57	82,33	93,40	99,60	
ρ , г/см ³	1,38	1,42	1,46	1,49	1,51	

8.4. Плотности водных растворов сульфата меди при 20°C приведены ниже. Определите и отложите на графике парциальный мольный объем безводного сульфата меди в данном интервале:

%	5	10	15	20
ρ , г/см ³	1,051	1,107	1,167	1,230

(% означает число граммов соли в 100 г раствора).

8.5. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе, содержащем мольную долю хлороформа, равную 0,4693, составляют соответственно 74,166 и 80,235 см³/моль. Каков объем раствора массой 1 кг? Каков объем несмешанных компонентов? (Для ответа на второй вопрос необходимо знать, что мольные объемы равны соответственно 73,993 и 80,665 см³/моль.)

8.6. В какой пропорции нужно смешать этанол и воду, чтобы образовалось 100 см³ смеси, содержащей 50% этанола по массе? Какое изменение объема происходит при добавлении 1 см³ этанола к 100 см³ 50%-ной (по весу) смеси этанол — вода? Для ответа используйте информацию рис. 8.1.

8.7. Когда хлороформ добавляют к ацетону при 25°C , объем смеси изменяется с составом следующим образом:

$x(c)$	0	0,194	0,385	0,559	0,778	0,899	1,000
V_m , см ³ /моль	73,99	75,29	76,50	77,55	79,08	79,82	80,67

$x(c)$ — мольная доля хлороформа. Определите парциальные мольные объемы обоих компонентов при этих составах и изобразите результат графически.

8.8. Используя уравнение Гиббса — Дюгема для химических потенциалов компонентов смеси [уравнение (8.1.7)], покажите, что в случае парциальных мольных объемов соответствующее уравнение имеет вид $n_A dV_{A,m} + n_B dV_{B,m} = 0$. Уравнения такого типа имеют множество важных аспектов и экономят много времени и сил. Мы проиллюстрируем это в следующих нескольких задачах. А пока покажите, что из уравнения следует, что наклоны графов парциальных мольных объемов (или любой подобной величины) обоих компонентов бинарной смеси должны быть равными и противоположными по знаку, если $x_A = x_B$. Проверьте применимость ваших результатов к последним трем задачам, выяснив, действительно ли это положение верно.

8.9. Путь, которым уравнение Гиббса — Дюгема связывает свойства компонентов смеси, можно проиллюстрировать данной задачей. Вначале выведите уравнение Гиббса — Дюгема — Маргулеса $(\partial \ln f_A / \partial \ln x_A)_p, T = (\partial \ln f_B / \partial \ln x_B)_p, T$. Оно может быть получено непосредственно из уравнения Гиббса — Дюгема и в предельном случае газов, ведущих себя идеально, упрощается до соотношения,

связывающего давления паров компонентов с составом компонентов смеси. Используйте его для доказательства того, что если закон Рауля применим к одному компоненту бинарной смеси, то он должен быть также применим к другому компоненту.

8.10. В качестве третьего примера, иллюстрирующего, каким образом можно использовать уравнение Гиббса — Дюгема, покажите, что парциальный мольный объем (или любая парциальная мольная величина) компонента В может быть определен, если известен парциальный мольный объем (и т. д.) компонента А для всех составов вплоть до интересующего нас. Вы должны найти интеграл, включающий x_A , x_B и $V_{A,m}$. Покажите, что таким путем из данных задачи 8.7 можно определить парциальный мольный объем ацетона в хлороформе при $x = \frac{1}{2}$.

8.11. Теперь перейдем к рассмотрению пути, по которому происходит изменение термодинамических свойств веществ при приготовлении смесей. Вначале рассмотрим случай контейнера объемом 5 дм³, который разделен на два отделения равных размеров. В левом отделении находится азот при 1 атм и 25 °С, а в правом отделении — водород при тех же температуре и давлении. Как изменятся энтропия и функция Гиббса системы при удалении перегородки, когда газы смогут смешиваться изотермически?

8.12. В подобном эксперименте азот первоначально был при 3 атм, а водород при 1 атм. Найдите изменение энтропии и функции Гиббса в этом случае. Всегда ли газы смешиваются спонтанно? Каково было бы изменение энтропии и функции Гиббса, если бы водород был заменен на азот?

8.13. Воздух — это смесь, состав которой приведен на стр. 43. Каково изменение энтропии при смешении его компонентов?

8.14. К идеальным жидким смесям применимы те же формулы для термодинамических функций, что и для смесей идеальных газов. Рассчитайте функцию Гиббса, энтропию и энтальпию смешения 500 г *n*-гексана с 500 г *n*-гептана при 25 °С.

8.15. В какой пропорции необходимо смешать *n*-гексан и *n*-гептан: а) по мольным долям и б) по весу, чтобы достичь наибольшего изменения энтропии?

8.16. Закон Генри применяют в ряде случаев, в том числе он дает простой путь определения растворимости газов в жидкостях. Например, какова растворимость двуокиси углерода в воде при 25 °С, когда ее парциальное давление равно: а) 0,1 атм и б) 1,0 атм? Данные для закона Генри можно найти в табл. 8.1.

8.17. Мольные доли азота и кислорода в воздухе при комнатной температуре на уровне моря примерно составляют 0,782 и 0,209. Каковы концентрации (в моляльностях) в сосуде с водой, оставленном открытым на атмосферном воздухе при 25 °С?

8.18. Прибор для газирования воды доступен для использования в домашних условиях. Он работает, выделяя двуокись углерода при давлении 10 атм. Оцените состав газированной воды, которая при этом получается.

8.19. Однако как определить величину константы закона Генри? Ее очень точно можно найти, если нанести на график данные по давлению пара при различных составах и затем экстраполировать данные для разбавленного раствора, как сделано на рис. 8.5. Ниже приводится давление пара хлористого метила над его смесью с водой при 25 °С. Найдите константу закона Генри для хлористого метила.

$m(\text{CH}_3\text{Cl})$, моль/кг	0,029	0,051	0,106	0,131
p , мм рт. ст.	205,2	363,2	756,1	945,9

Не забудьте перевести в мольные доли.

8.20. При 90 °С давление пара толуола равно 400 мм рт. ст., а *o*-ксилола — 150 мм рт. ст. Каков состав жидкой смеси, которая будет кипеть при 90 °С, если давление равно 0,5 атм? Каков состав образующихся паров?

8.21. Чтобы определить относительную молекулярную массу (ОММ) методами понижения точки замерзания или повышения точки кипения, необходимо знать криоскопические и эбуллиоскопические постоянные K_f и K_b . В большинстве случаев их берут из литературы или определяют экспериментально, растворя известное количество вещества с известной ОММ. Однако иногда полезно уметь производить быструю оценку их величин. Рассчитайте K_f и K_b для четыреххлористого углерода на основе следующих данных: $\Delta H_{пл, м} = 2,5$ кДж/моль, $T_{пл} = 250,3$ К, $\Delta H_{исп, м} = 30,0$ кДж/моль, $T_{кип} = 350$ К, $M_r = 153,8$.

8.22. Коллигативные свойства зависят от общего числа частиц растворенных в растворителе. Какова точка замерзания 100 г воды, содержащей 2 г хлорида натрия?

8.23. Вместо того чтобы измерять точки кипения, можно измерить непосредственно понижение давления пара и связать его с ОММ растворенного вещества. Давление пара 500 г бензола при $60,6^\circ\text{C}$ равно 400 мм рт. ст., но оно упало до 386 мм рт. ст., когда в бензоле растворили 19 г нелетучего органического вещества. Какова ОММ этого вещества?

8.24. Значение ОММ, полученное из понижения точки замерзания, может содержать ошибку, обусловленную рядом причин, в том числе тем, что раствор слишком концентрирован или является неидеальным. Но что такое «собственная» чувствительность метода? Фтороуглерод имеет формулу или $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, или $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$; криоскопическая постоянная камфоры равна 40 К/(моль/кг). С какой точностью должна быть измерена температура, чтобы на основании понижения точки замерзания 0,1 моль/кг раствора фтороуглерода в 100 г камфоры сделать выбор между двумя возможными формулами?

8.25. Когда мы выясняли форму выражений для понижения точки замерзания и повышения точки кипения, мы использовали простое приближение, предположив, что как ΔH , так и ΔS для переходов не зависят от температуры. Это очень хорошее приближение для малых концентраций и некоторых веществ, однако мы должны суметь разобраться в более общих случаях. В частности, мы увидим, что в случае воды иногда происходят странные вещи. Сначала вернемся к уравнению $\ln x_s = \Delta G_{пл, м}(T)/RT$ и используем уравнение Гиббса — Гельмгольца, чтобы выразить $d \ln x_s$ через dT . Затем проинтегрируем левую часть от $x_s = 1$ до интересующего нас значения x_s , а правую часть от температуры перехода чистого вещества T_f до точки перехода раствора. Чтобы произвести интегрирование, предположим, что $\Delta H_{t, м}(T) \approx \Delta H_{t, м}(T_f^*)$. Это более формальный путь, приводящий к уравнению, уже выведенному на стр. 246.

8.26. Дифференцирование, а затем интегрирование дифференциала может оказаться неудобным из-за больших затрат времени. Такой путь не обоснован, так как нельзя делать предположение, что $\Delta H(T)$ не зависит от температуры. Найдя более приемлемую зависимость, мы можем получить более точное выражение для изменения температуры перехода. Предположим, что теплоемкости твердого и жидкого чистых растворителей не зависят от температуры. Основываясь на этом, выведите выражение для понижения точки замерзания и рассчитайте криоскопическую постоянную для воды. Сравните этот результат с тем, который получается при предположении, что ΔH не зависит от температуры [$C_{p, м} = 75,3$ Дж/(К·моль) для воды и 24,3 Дж/(К·моль) для льда].

8.27. Какова точка замерзания стакана воды (250 см^3), подслащенной пятью кусочками сахара (7,5 г сахарозы)?

8.28. Чтобы предотвратить образование льда на дорогах, разбрасывают обычную соль. Стоимость соли 0,40 фунта стерлингов или 0,60 доллара за 100 кг. Был открыт и стал разрабатываться новый богатый источник CaCl_2 (0,31 фунта или 0,46 доллара за 100 кг). Какая соль экономически более эффективна?

8.29. Фторид калия очень хорошо растворим в ледяной уксусной кислоте, и эти растворы имеют ряд своеобразных свойств. При попытке выяснить их строение были получены данные по понижению точки замерзания; при этом брался ра-

створ известной моляльности и затем он разбавлялся несколько раз (Emsley J., J. Chem. Soc., A, 1971, 2702). Получены следующие результаты:

m (KF), моль/кг	0,015	0,037	0,077	0,295	0,602
$\Delta T_{\text{пл}}$, К	0,115	0,295	0,470	1,381	2,67

Найдите кажущуюся ОММ растворенного вещества и предложите ее интерпретацию. (Эта система рассматривалась также в задаче 4.30, результаты которой основывались на приведенных здесь данных.) Используйте $\Delta H_{\text{пл}, m} = 11,4$ кДж/моль и $T_{\text{пл}} = 290$ К.

8.30. При изучении свойств водных растворов нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (Apelblat A., Azoulay D., Sahar A., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 1618) для 0,0096 моль/кг водного раствора наблюдалось понижение точки замерзания на 0,0703 К. Каково кажущееся число ионов на молекулу растворенного вещества?

8.31. Предскажите идеальную растворимость свинца в висмуте при 280 °С на основе того, что для свинца $T_{\text{пл}}^* = 327$ °С и $\Delta H_{\text{пл}, m} = 5,2$ кДж/моль.

8.32. Антрацен имеет энтальпию плавления 28,87 кДж/моль и плавится при 217 °С. Какова его идеальная растворимость в бензоле при 25 °С?

8.33. С целью определения средней ОММ полимера измерено осмотическое давление растворов полистирола в толуоле. Давление выражалось через высоту растворителя h , плотность которого была 1,004 г/см³. При 25 °С были получены следующие результаты:

c , г/см ³	2,042	6,613	9,521	12,602
h , см толуола	0,592	1,910	2,750	3,600

Какова средняя ОММ полимера?

8.34. ОММ вновь выделенного фермента была определена растворением его в воде, измерением осмотического давления водных растворов и затем экстраполяцией данных к нулевой концентрации. При 20 °С были получены следующие данные:

c , мг/см ³	3,221	4,618	5,112	6,722
h , см воды	5,746	8,238	9,119	11,990

Какова ОММ фермента?

8.35. В промышленном процессе образуется смесь толуола (Т) и *n*-октана (О). Для проектирования разделительной установки было измерено давление пара смеси. При 760 мм рт. ст. были получены следующие данные по зависимости состава от температуры (x — мольная доля жидкости, а y — мольная доля пара в равновесии).

t , °С	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	120,0	123,0
x_{T}	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
y_{T}	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

Постройте диаграмму температура — состав для Т и О. Каков состав пара в равновесии с жидкостью состава: а) $x_{\text{T}} = 0,250$ и б) $x_{\text{O}} = 0,250$?

8.36. В приведенной ниже таблице дано давление паров смесей иодистого этила (I) и этилацетата (А) при 50 °С. Найдите коэффициенты активности обоих компонентов на основе: а) закона Рауля и б) закона Генри, рассматривая I как растворенное вещество.

x_{I}	0	0,0579	0,1095	0,1918	0,2353	0,3718
p_{I} , мм рт. ст.	0	28,0	57,7	87,7	105,4	155,4
p_{A} , мм рт. ст.	280,4	266,1	252,3	231,4	220,8	187,9

x_{I}	0,5478	0,6349	0,8253	0,9093	1,0000
p_{I} , мм рт. ст.	213,3	239,1	296,9	322,5	353,4
p_{A} , мм рт. ст.	144,2	122,9	66,6	38,2	0

(Данные заимствованы из «International critical tables, Vol. 3, p. 288; McGraw-Hill, New York, 1928.)

8.37. Промышленный процесс (задача 8.35) дает смесь, содержащую мольную долю толуола 0,300. При какой температуре она будет кипеть, когда давление равно 760 мм рт. ст.? Каков состав первой капли дистиллята? Каково соотношение между жидкостью и паром в точке кипения? Каков состав жидкости и пара при температуре на 1 °C выше точки кипения? Сколько имеется каждой фазы?

8.38. На следующей стадии анализа проекта разделительной установки была изготовлена колонка для фракционной дистилляции. Вначале необходимо дать терминологию. При описании процесса фракционирования на стр. 256 мы видели, что его можно рассматривать как последовательность зигзагообразных стадий на фазовой диаграмме: горизонтальные линии в этих стадиях называются *теоретическими тарелками*. На колонке, имеющейся в пилотной установке, было найдено, что при нагревании смеси, содержащей 0,300 толуола и 0,700 *n*-октана, дистиллят имел состав $x_T=0,700$. Сколько теоретических тарелок было в этой колонке?

8.39. Степень разделения не была адекватна последующему синтезу, осуществляемому в установке. Нужна смесь с x_T не менее 0,900. Какое минимальное число теоретических тарелок в колонке должно быть запроектировано?

8.40. Табулированные данные могут быть проанализированы с термодинамической точки зрения. В следующих нескольких задачах предлагается проанализировать данные, непосредственно взятые из «International critical tables» (Vol. 3, p. 287) — главного источника такого рода данных. В качестве первого примера возьмите данные по давлению пара бензола (В) и уксусной кислоты (А) из таблицы, приведенной ниже, и постройте кривую давление пара — состав для смеси при 50 °C. Затем подтвердите, что в соответствующих областях соблюдаются законы Рауля и Генри.

x_A	0,0160	0,0439	0,0835	0,1138	0,1714	0,2973
p_A , мм рт. ст.	3,63	7,25	11,51	14,2	18,4	24,8
p_B , мм рт. ст.	262,9	257,2	249,6	244,8	231,8	211,2

x_A	0,3696	0,5834	0,6604	0,8437	0,9931
p_A , мм рт. ст.	28,7	36,3	40,2	50,7	54,7
p_B , мм рт. ст.	195,6	153,2	135,1	75,3	3,5

8.41. Выведите активности и коэффициенты активности компонентов на основании закона Рауля. Рассматривая В как растворенное вещество, выразите его активность и коэффициенты активности на основании закона Генри.

8.42. Какова избыточная гиббсова функция смешения бензола и уксусной кислоты в интервале состава от $x_A=0$ до $x_A=1$?

8.43. Поверхностное натяжение смеси ацетон — вода изменяется с составом, как показано ниже. Оцените избыточную поверхностную концентрацию при каждой концентрации в массе раствора.

100 w	5,0	10,0	20,0
$\gamma \cdot 10^3$, Н/м	55,5	48,9	41,1

8.44. Избыточная поверхностная концентрация может иметь любой знак. Поверхностные натяжения смесей сахара — вода равны 72,5, 73,0 и $73,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м при весовых долях соответственно 0,10, 0,20 и 0,30. Какова избыточная поверхностная концентрация?

9 Изменение состояния.

Химические реакции

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Определить *направление спонтанного изменения* химической реакции на основе функции Гиббса (стр. 276).

2. Определить *степень протекания реакции* (стр. 279).

3. Выразить *константу равновесия* реакции через стандартные функции Гиббса реагентов и продуктов [уравнение (9.1.9)].

4. Отличить *термодинамическую константу равновесия* от констант равновесий по давлению и по составу (стр. 284).

5. Сформулировать, как *катализатор* влияет на константу равновесия (стр. 287).

6. Показать математически, как константа равновесия зависит от температуры; вывести и применить *уравнение Вант-Гоффа* [уравнение (9.2.2)].

7. Сформулировать, как температура влияет на положение равновесия экзотермических и эндотермических реакций (стр. 291).

8. Сформулировать, как степень протекания реакции зависит от давления (стр. 292).

9. Использовать *функцию свободной энергии* для предсказания констант равновесия реакции при разных температурах (стр. 294).

Введение

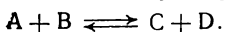
Химические реакции не протекают так глубоко, чтобы реагенты полностью превратились в продукты. Во всех случаях реакция протекает до равновесия, при котором имеются как продукты, так и реагенты, и не наблюдается дальнейшей тенденции к изменению их концентраций. Иногда количество продукта значительно превышает количество оставшихся реагентов в равновесной смеси, и с практической точки зрения реакция завершается. Во множестве важных случаев реакционная смесь при равновесии содержит значительные концентрации как реагентов, так и продуктов. В данной главе мы увидим, как можно использовать термодинамику для предсказания равновесной концентрации в любых условиях реакции.

Все это жизненно необходимо. В промышленности более чем бесполезно строить сложные установки, если реакция имеет тер-

модинамическую тенденцию идти в «неправильном» направлении. Если установка должна работать экономично, то необходимо знать, как получить максимальный выход. Означает ли это, что необходимо поднять или снизить температуру или давление? Термодинамика позволяет очень просто предсказывать эти эффекты для любой реакции. Нас может интересовать способ, которым пища используется как реагент сложной последовательности реакций, которые в конце концов приводят к нагреванию тела, силовому сокращению мышцы и снабжают энергией нервную систему. Некоторые реакции имеют естественную тенденцию к осуществлению (например, окисление углеводов); они могут сочетаться с другими реакциями для того, чтобы провести их не в естественном, но в нужном направлении. С помощью термодинамики можно отсортировать реакции, которые необходимо «понуждать», и рассчитать резерв движущей силы реакций, которые идут спонтанно.

Мы видели, что естественным направлением всех изменений является направление к минимуму химического потенциала. Эта идея совершенно общая, и в данной главе мы используем ее как основу для рассмотрения химических превращений.

Рассмотрим реакцию



Что является естественной тенденцией: переход смеси $A+B$ в смесь $C+D$ или наоборот? На это можно ответить, рассчитав химический потенциал каждой смеси. Если функция Гиббса смеси $A+B$ больше, чем смеси $C+D$, то реакция имеет тенденцию проте-

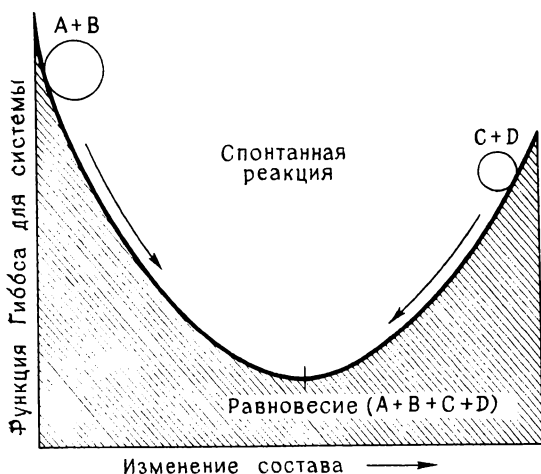


Рис. 9.1. Направление спонтанного изменения соответствует движению вниз, в «долину» функции Гиббса.

кату слева направо. Если $C+D$ лежит выше на «холме» Гиббса, чем $A+B$, то реакция имеет естественную тенденцию протекать справа налево (рис. 9.1).

Величина ΔG была введена на основании аргументов о естественной тенденции энтропии вселенной к увеличению при самопроизвольном изменении. ΔG концентрирует наше внимание на системе и позволяет не рассматривать в явной форме энтропию окружающей среды. При изотермическом изменении ΔG можно связать с изменением энтальпии и энтропии системы с помощью уравнения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энтропии окружения скрыто в члене ΔH , так как, если энтальпия системы изменяется на ΔH , количество теплоты, перешедшее в окружение при постоянном давлении, равно $-\Delta H$, и поэтому его энтропия изменяется на $-\Delta H/T$.

Чтобы определить, будет ли изменение функции Гиббса отрицательным, нужно знать как энтальпию, так и энтропию реакции. При низких температурах $T\Delta S$ часто мало по величине, и поэтому $\Delta G \approx \Delta H$, которые отрицательны для экзотермических реакций. Это приближение, часто довольно хорошее, привело Бертоле к неправильной точке зрения, а именно: реакции происходят из-за того, что имеется тенденция к понижению энергии (энтальпии) смеси. Эта точка зрения исключает возможность всех эндотермических реакций, которые Бертоле отказывался признавать. При более высоких температурах (или когда ΔH мала) член $T\Delta S$ может доминировать, и $\Delta G \approx -T\Delta S$. Эта величина отрицательна, если ΔS положительна, и поэтому в этом случае реакция имеет тенденцию протекать в направлении максимального увеличения энтропии реакционной смеси.

Важно, чтобы было ясно, что именно *полная* энтропия определяет направление естественного изменения. Когда преобладает влияние $T\Delta S$, изменение энтропии вселенной, а следовательно, естественное направление реакции, определяется изменением энтропии самой реакционной системы. Когда преобладает влияние ΔH , доминирует изменение энтропии окружающей среды.

Иногда ΔH и $T\Delta S$ одинаково важны при определении знака ΔG , иногда они имеют противоположное влияние, а иногда усиливают влияние друг друга. Вклад разупорядоченности системы делается более важным при повышении температуры реакции, так как становится более важным член $T\Delta S$.

Иногда утверждают, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ означает борьбу между тенденцией энергии системы к более низкому значению и тенденцией энтропии к более высокому значению. Это очень хороший способ запомнить выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, но по смыслу совершенно неверно. Это заблуждение обсуждалось в гл. 5.

9.1. В какую сторону склон?

Мы начнем с простейшей из возможных реакций: $A \rightleftharpoons B$. Несмотря на то что она выглядит тривиально, можно привести примеры такой реакции; в частности, эта схема описывает изомеризацию молекул *n*-пентана в *изо*-пентан или рацемизацию L-аланина.

Предположим, что бесконечно малое количество $d\xi$ вещества А (ξ — греческая буква «кси») превращается в В; тогда можно написать

$$\text{изменение количества А} = -d\xi,$$

$$\text{изменение количества В} = +d\xi.$$

Насколько изменится функция Гиббса, когда произойдет это изменение? При постоянных температуре и давлении изменение G можно записать через химические потенциалы участвующих в реакции веществ и изменение их количества:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}).$$

Следовательно, в данном случае

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \quad (p \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (9.1.1)$$

Это уравнение можно преобразовать к виду

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A. \quad (9.1.2)$$

Последнее уравнение определяет наклон G при протекании реакции на величину $d\xi$. Если химический потенциал В больше, чем А, то градиент $(\partial G/\partial \xi)$ положителен, но он меняет знак, когда μ_A

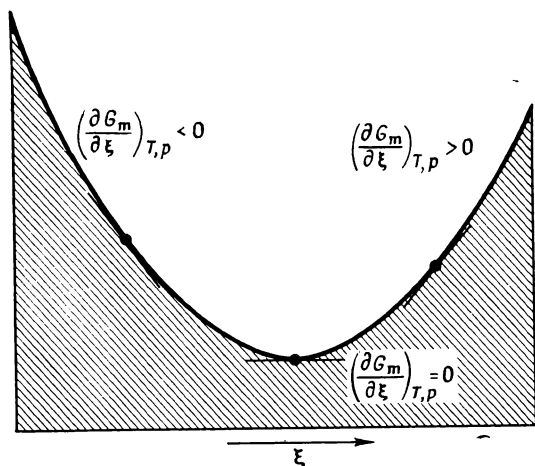


Рис. 9.2. Градиент в разных точках «холма» Гиббса для реакции.

превышает μ_B . Химическая реакция протекает в направлении уменьшения G ; таким образом,

до тех пор, пока $\mu_A > \mu_B$, реакция протекает от А к В;

до тех пор, пока $\mu_A < \mu_B$, реакция протекает от В к А;

Это проиллюстрировано на рис. 9.2. Мы переключили внимание с функции Гиббса на химический потенциал. Сейчас μ играет роль, предопределенную ее названием.

Когда $\mu_A = \mu_B$, наклон G по отношению к пути следования реакции равен нулю. Эта ситуация реализуется в минимуме кривой на рис. 9.2 и соответствует положению химического равновесия:

когда $\mu_A = \mu_B$, реакция находится в положении равновесия.

Как μ_A , так и μ_B зависят от условий, в частности от концентраций А и В. Проще всего предположить, что вещества являются идеальными газами. В этом случае химические потенциалы определяются парциальными давлениями:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i, \text{атм}), \quad i = \text{А или В.}$$

Тогда условие равновесия имеет вид

$$\mu_A^\circ + RT \ln(p_A, \text{атм})_e = \mu_B^\circ + RT \ln(p_B, \text{атм})_e$$

или

$$RT \ln(p_B/p_A)_e = -(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ),$$

где индекс «е» обозначает равновесное значение парциальных давлений. Чтобы выражение выглядело более аккуратно, можно ввести *мольную стандартную функцию Гиббса* для реакции:

$$\Delta G_m^\circ = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ.$$

Тогда последнее уравнение превращается в

$$\ln(p_B/p_A)_e = -\Delta G_m^\circ / RT. \quad (9.1.3)^\circ$$

Это очень важное уравнение, так как оно дает парциальные давления обоих газов при химическом равновесии.

Уравнение (9.1.3) является особым случаем общего соотношения, которое мы скоро выведем. Вначале мы запишем его в форме

$$(p_B/p_A)_e = \exp(-\Delta G_m^\circ / RT).$$

При таком написании можно очень ясно видеть, что по мере того, как ΔG_m° становится более отрицательным, парциальное давление В в равновесной смеси экспоненциально возрастает. Другими словами, когда стандартный химический потенциал чистого В становится ниже потенциала чистого А, равновесие сильнее сдвигается в сторону В (рис. 9.3). Этого мы и ожидали, но последнее урав-

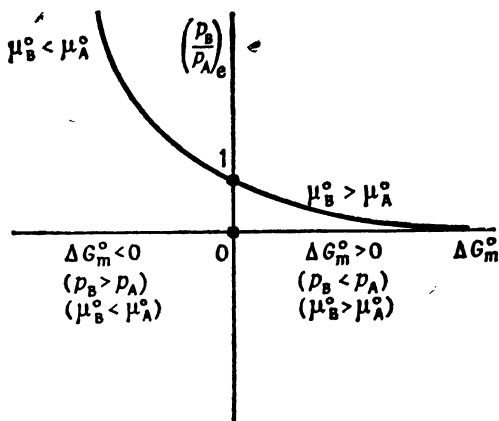


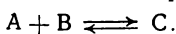
Рис. 9.3. Зависимость положения равновесия от функции Гиббса для реакции $A \rightleftharpoons B$.

нение выражает ожидаемое соотношение в количественной форме. Единственно, что нам необходимо, — это иметь сводку стандартных мольных функций Гиббса для реагентов и продуктов при интересующей нас температуре; эти данные берутся из таблиц (см. табл. 9.1).

Если при температуре эксперимента ΔG_m° положительно, то экспонента меньше единицы, и поэтому парциальное давление А превышает парциальное давление В. Если ΔG_m° положительно и велико, то равновесие сильно сдвинуто влево на сторону А и выход В очень мал.

Следующий этап состоит в обобщении расчетов, так чтобы можно было рассматривать более сложные реакции. В каждом случае аргументация такая же, как и в элементарных расчетах, приведенных выше.

Вначале рассмотрим реакцию



Когда в реакции количество А уменьшается на $d\xi$, а В уменьшается и С увеличивается на такую же величину, можно написать

изменение количества А: $-d\xi$,

изменение количества В: $-d\xi$,

изменение количества С: $+d\xi$.

Функция Гиббса изменяется на величину

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C = -\mu_A d\xi - \mu_B d\xi + \mu_C d\xi = \\ &= (-\mu_A - \mu_B + \mu_C) d\xi, \end{aligned}$$

и поэтому, поскольку реакция проводится при постоянных температуре и давлении,

$$\partial G / \partial \xi_{p,T} = \mu_C - \mu_A - \mu_B = 0 \quad (\text{при равновесии}).$$

Если А, В и С — идеальные газы, то их химические потенциалы выражаются в форме, уже приведенной в первом примере. Следо-

Таблица 9.1

Стандартные функции образования Гиббса при 25 °С, ΔG_f° (в кДж/моль)

<i>Твердые вещества</i>					
NaCl	-384,0	CaO	-604,2	SiO ₂	-805,0
NH ₄ Cl	-203,89	CaCO ₃	-1128,8	FeS	-97,6
KCl	-408,32	Al ₂ O ₃	-1576,4	FeS ₂	-166,7
KOH	-374,5	C (алмаз)	2,87	AgCl	-109,7
<i>Жидкости</i>					
H ₂ O	-237,19	CH ₃ CH ₂ OH	-174,76	C ₆ H ₆	172,80
H ₂ O ₂	-113,97	HNO ₃	-79,91	H ₂ SO ₄ (aq)	-741,99
CH ₃ OH	-166,31	CS ₂	63,6	H ₂ S (aq)	-27,36
<i>Газы</i>					
NH ₃	-16,63	N ₂ O ₄	104,2	HCN	120,1
NO	86,69	CH ₄	-50,79	HCl	-95,26
NO ₂	51,84	C ₂ H ₂	209,2	HBr	-53,22
O ₃	163,43	C ₂ H ₄	68,12	H ₂ S	-33,02
CO	-137,27	C ₂ H ₆	-32,89	N ₃ H	328,0
CO ₂	-394,38	C ₄ H ₁₀	-15,71		

вательно, при равновесии парциальные давления таковы, что

$$\{\mu_C^\circ + RT \ln (p_C, \text{атм})_e\} - \{\mu_A^\circ + RT \ln (p_A, \text{атм})_e\} - \\ - \{\mu_B^\circ + RT \ln (p_B, \text{атм})_e\} = 0$$

или

$$RT \ln \{(p_C, \text{атм}) / (p_A, \text{атм}) (p_B, \text{атм})\}_e = -(\mu_C^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ).$$

Смысл этого выражения проясняется после двух операций. Вначале таким же путем, как и перед этим, определим стандартную мольную функцию Гиббса для реакции:

$$\Delta G_m^\circ = G_m^\circ (\text{продукты}) - G_m^\circ (\text{реагенты}) = \mu_C^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ.$$

Затем введем константу равновесия

$$K_p = \{(p_C, \text{атм}) / (p_A, \text{атм}) (p_B, \text{атм})\}_e.$$

Тогда

$$RT \ln K_p = -\Delta G_m^\circ \quad (9.1.4)^\circ$$

или

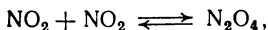
$$K_p = \exp(-\Delta G_m^\circ / RT). \quad (9.1.5)^\circ$$

Мы вывели уравнение, которое фактически совпадает с написанным выше, с тем лишь отличием, что константа равновесия и

ΔG_m° имеют несколько более сложную природу. Эти уравнения определяют положение равновесия в газофазной реакции и очень ценны практически.

Пример (вопрос 3). Рассчитайте константу равновесия для димеризации оксида азота (IV) NO_2 при 25°C .

Метод. Происходит реакция



вид которой соответствует реакции, рассмотренной выше. Константа равновесия

$$K_p = (p_{\text{N}_2\text{O}_4}, \text{ атм}) / (p_{\text{NO}_2}, \text{ атм})^2,$$

а мольная функция Гиббса для этой реакции

$$\Delta G_m^\circ = \mu^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\mu^\circ(\text{NO}_2)$$

или

$$\Delta G_m^\circ = G_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - G_m^\circ(\text{NO}_2) - G_m^\circ(\text{NO}_2).$$

Эти величины можно взять из табл. 9.1, и для определения K_p используется уравнение (9.1.5).

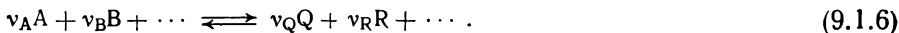
Ответ. $\Delta G_m^\circ(298 \text{ K}) = 104,2 \text{ кДж/моль} - 2(51,84 \text{ кДж/моль}) = 0,52 \text{ кДж/моль}.$

Из уравнения (9.1.5):

$$K_p = \exp(-0,52 \text{ кДж/моль} / [8,314 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}] \times (298 \text{ K})) = \exp(-0,21) = 0,81.$$

Комментарий. Рассчитанная величина K_p выражает константу равновесия через парциальные давления. Часто необходимо знать степень диссоциации при данном общем давлении. На стр. 292 мы увидим, как сделать такой перевод величин.

Любую реакцию можно разобрать точно таким же простым путем. Рассмотрим реакцию



При протекании реакции на бесконечно малую глубину реагенты и продукты изменяются следующим образом:

изменение количества A: $-\nu_A d\xi$

изменение количества B: $-\nu_B d\xi$

...

изменение количества Q: $+\nu_Q d\xi$

изменение количества R: $+\nu_R d\xi$.

...

При постоянных температуре и давлении

$$(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \nu_Q \mu_Q + \nu_R \mu_R + \dots - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B - \dots = 0 \quad (\text{при равновесии}).$$

В этом случае естественно определить стандартную функцию Гиббса для реакции как

$$\Delta G^\circ = \nu_Q \mu_Q^\circ + \nu_R \mu_R^\circ + \dots - \nu_A \mu_A^\circ - \nu_B \mu_B^\circ - \dots, \quad (9.1.7)$$

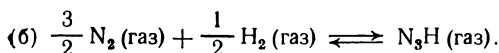
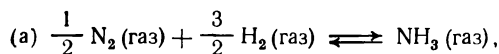
а константу равновесия как

$$K_p = \{(p_Q, \text{атм})^{v_Q} (p_R, \text{атм})^{v_R} \dots / (p_A, \text{атм})^{v_A} (p_B, \text{атм})^{v_B} \dots\}_e. \quad (9.1.8)^{\circ}$$

Применяя те же аргументы, что и выше, получаем

$$RT \ln K_p = -\Delta G_m^{\circ}. \quad (9.1.9)^{\circ}$$

Пример (вопрос 3). Рассчитайте при 298 К константу равновесия для реакций



Метод. Каждую реакцию можно записать в форме уравнения (9.1.6) и определить стехиометрические коэффициенты v_Q . Тогда можно применить уравнения (9.1.7) и (9.1.9) и использовать данные табл. 9.1.

Ответ. Для синтеза аммиака [реакция (а)] имеем

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{\circ} &= \mu^{\circ} (NH_3) - \frac{1}{2} \mu^{\circ} (N_2) - \frac{3}{2} \mu^{\circ} (H_2) = \\ &= (-16,6 \text{ кДж/моль}) - \frac{1}{2} (0 \text{ кДж/моль}) - \frac{3}{2} (0 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -16,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_p &= (p_{NH_3}, \text{атм}) / (p_{N_2}, \text{атм})^{1/2} (p_{H_2}, \text{атм})^{3/2} = \\ &= \exp \{ -(-16,6 \text{ кДж/моль}) / [8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \times (298 \text{ К}) \} = \\ &= \exp (+6,70) = 812. \end{aligned}$$

Для синтеза N_3H [реакция (б)] имеем

$$\Delta G_m^{\circ} = \mu^{\circ} (N_3H) - \frac{3}{2} \mu^{\circ} (N_2) - \frac{1}{2} \mu^{\circ} (H_2) = 328,0 \text{ кДж/моль}.$$

$$\begin{aligned} K_p &= (p_{N_3H}, \text{атм}) / (p_{N_2}, \text{атм})^{3/2} (p_{H_2}, \text{атм})^{1/2} = \\ &= \exp \{ -(328,0 \text{ кДж/моль}) / (8,314 \text{ Дж/К}) \times (298 \text{ К}) \} = \exp (-132) = 3,2 \cdot 10^{-58}. \end{aligned}$$

Комментарий. По определению химические потенциалы газообразных азота и водорода в каждом случае равны нулю.

В биологических, а часто и в других реакциях, равновесие устанавливается при температурах, близких к комнатной. Тогда $RT \approx 2,5$ кДж/моль. Допустим, что $\Delta G_m^{\circ} = g$ кДж/моль, в таком случае $\ln K_p \approx -g/2,5$. Но $2,31 \lg x \approx \ln x$, где \lg означает \log_{10} , и поэтому $\lg K_p \approx -g/5,7$, или

$$K_p \approx 10^{-g/5,7}. \quad (9.1.10)$$

Это дает быстрый путь для оценки константы равновесия при комнатной температуре. Отметим, что $K_p > 1$ (так что продукты преобладают над реагентами), если g отрицательно (т. е. $\Delta G_m^{\circ} < 0$).

Единственным препятствием в использовании выведенных уравнений является тот факт, что ни для промышленности, ни для биологии равновесия идеальных газов не интересны. Мы должны обратиться к практически полезным случаям.

Способ получения констант равновесия: реальные газы. В качестве первого шага рассмотрим реальные газы. Это очень просто, так как все сказанное раньше применимо и здесь, за исключением того, что при замене μ_i на $\mu_i^\circ + RT \ln(p_i, \text{атм})$ под знаком логарифма используется летучесть f_i . Если в первом примере А и В — реальные газы, то это приводит к выражению

$$RT \ln (f_B/f_A)_e = -\Delta G_m^\circ.$$

Стандартные состояния для ΔG° были описаны на стр. 185.

Чтобы получить количества газов в равновесной смеси, необходимо связать летучесть с давлением. Поскольку $f_i = \gamma_i p_i$, где p_i — давление компонента i , а γ_i — его коэффициент летучести, последнее уравнение превращается в

$$RT \ln (\gamma_B p_B / \gamma_A p_A)_e = -\Delta G_m^\circ$$

или

$$RT \{ \ln (p_B/p_A)_e + \ln (\gamma_B/\gamma_A)_e \} = -\Delta G_m^\circ.$$

Если известны коэффициенты летучести, то из этого уравнения можно получить константу равновесия $K_p = (p_B/p_A)_e$.

Форма уравнения для равновесия с участием реальных газов остается такой же, как и в приведенных выше примерах, а единственным изменением является то, что константа K_p заменяется аналогичным выражением K через летучесть. K называется *термодинамической константой равновесия*; это подчеркивает, что когда она используется в уравнении равновесия, получается точный результат. Чтобы использовать K , необходимо связать летучесть с давлением, мольной долей или концентрацией. Обычно это делают с помощью опубликованных таблиц или каким-либо образом оценивая коэффициент летучести.

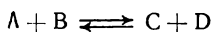
Другой способ: реальные реакции. Чтобы получить константу равновесия для любого типа реакции, необходимо сделать лишь небольшой шаг. Выражение для химического потенциала некоторого вещества А имеет вид

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A,$$

где a_A — активность вещества при данной его концентрации. Активности и стандартные состояния были описаны на стр. 258; вспомним, что a — безразмерная величина.

Применим весь предыдущий анализ, за исключением того, что термодинамическая константа равновесия теперь выражается че-

рез активности. Например, для реакции



имеем

$$RT \ln K = -\Delta G_m^\circ, \quad (9.1.11)$$

где

$$\Delta G_m^\circ = \mu_C^\circ + \mu_D^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ, \quad (9.1.12)$$

а следовательно,

$$K = (a_C a_D / a_A a_B)_e. \quad (9.1.13)$$

Здесь индекс «е» обозначает активности при равновесии. В общем случае реакции



Уравнение равновесия имеет вид

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K, \quad (9.1.15)$$

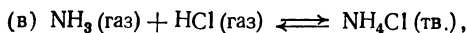
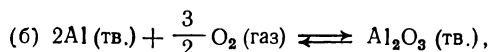
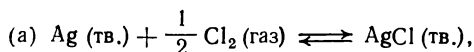
где термодинамическая константа равновесия

$$K = \left\{ a_R^{\nu_R} a_S^{\nu_S} \dots / a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots \right\}_e, \quad (9.1.16)$$

а стандартная функция Гиббса для реакции

$$\Delta G_m^\circ = \nu_R \mu_R^\circ + \nu_S \mu_S^\circ + \dots - \nu_A \mu_A^\circ - \nu_B \mu_B^\circ - \dots \quad (9.1.17)$$

Пример (вопрос 3). Рассчитайте константы равновесия для следующих реакций, используя функции Гиббса из табл. 9.1:



Метод. В каждом случае реакцию можно записать в форме уравнения (9.1.14), и поэтому константу равновесия можно рассчитать на основе уравнений (9.1.15)—(9.1.17).

Ответ.

а) $K = a_{\text{AgCl (тв.)}} / \{ a_{\text{Ag (тв.)}} (f_{\text{Cl}_2, \text{ атм}})^{1/2} \} = 1 / (f_{\text{Cl}_2, \text{ атм}})^{1/2} \approx 1 / (p_{\text{Cl}_2, \text{ атм}})^{1/2}$.

$\Delta G_m^\circ = -109,7 \text{ кДж/моль}, \quad K = 1,7 \cdot 10^{19}$.

б) $K = a_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (тв.)}} / \{ a_{\text{Al (тв.)}}^2 (f_{\text{O}_2, \text{ атм}})^{3/2} \} = 1 / (f_{\text{O}_2, \text{ атм}})^{3/2} \approx 1 / (p_{\text{O}_2, \text{ атм}})^{3/2}$.

$\Delta G_m^\circ = -1576,4 \text{ кДж/моль}, \quad K \approx 10^{276}$.

в) $K = a_{\text{NH}_4\text{Cl (тв.)}} / \{ (f_{\text{NH}_3, \text{ атм}}) (f_{\text{HCl, атм}}) \} =$

$= 1 / \{ (f_{\text{NH}_3, \text{ атм}}) (f_{\text{HCl, атм}}) \} \approx 1 / \{ (p_{\text{NH}_3, \text{ атм}}) (p_{\text{HCl, атм}}) \}$.

$$\Delta G_m^\circ = (-203,9 \text{ кДж/моль}) - (-16,6 \text{ кДж/моль}) - (-95,3 \text{ кДж/моль}) = \\ = -92,1 \text{ кДж/моль}, \quad K = 1,3 \cdot 10^{16}.$$

$$r) K = a_{\text{H}_2\text{O}}(ж.) (f_{\text{CO}}, \text{ атм}) / \{(f_{\text{H}_2}, \text{ атм}) (f_{\text{CO}_2}, \text{ атм})\} = \\ = (f_{\text{CO}}, \text{ атм}) / \{(f_{\text{H}_2}, \text{ атм}) (f_{\text{CO}_2}, \text{ атм})\} \approx (p_{\text{CO}}, \text{ атм}) / \{(p_{\text{H}_2}, \text{ атм}) (p_{\text{CO}_2}, \text{ атм})\}.$$

$$\Delta G_m^\circ = (-237,2 \text{ кДж/моль}) + (-137,3 \text{ кДж/моль}) - (394,4 \text{ кДж/моль}) = \\ = 19,9 \text{ кДж/моль}, \quad K = 3,3 \cdot 10^{-4}.$$

Комментарий. Активности чистых твердых и жидких веществ были приняты равными единице в соответствии с договоренностью, достигнутой на стр. 264. Все равновесия относятся к 298 К. Мы скоро увидим, как распространить эти расчеты на другие температуры (стр. 288); это можно было бы сделать уже сейчас, если бы были известны функции Гиббса для интересующих нас температур.

Если известны коэффициенты активности, то выразить термодинамическую константу равновесия через мольные доли или концентрации довольно просто. Например, с помощью соотношения $a_i = \gamma_i x_i$, где x_i — мольная доля вещества i , уравнение (9.1.13) преобразуется в

$$K = (\gamma_C x_C \gamma_D x_D / \gamma_A x_A \gamma_B x_B)_e = \\ = (\gamma_C \gamma_D / \gamma_A \gamma_B)_e / (x_C x_D / x_A x_B)_e = K_\gamma K_x. \quad (9.1.18)$$

В этом уравнении K_γ и K_x имеют тот же вид, что и сама K , но K_γ выражена через коэффициенты активности, а K_x — через мольные доли. Следовательно, если взять коэффициенты активности из опубликованных данных или рассчитать их, то K_x можно получить из K/K_γ . Те же замечания справедливы для любых реакций; термодинамические константы равновесия всегда можно записать в форме $K_\gamma K_x$. Активности можно выразить также через концентрации — мольные или моляльные. В первом случае

$$a'_A = \gamma'_A \quad (c_A, \text{ моль/дм}^3),$$

а во втором

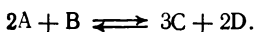
$$a''_A = \gamma''_A \quad (m_A, \text{ моль/кг}).$$

В каждом случае важно использовать соответствующий стандартный химический потенциал (см. подразд. 8.1.A). Когда используются мольные концентрации, уравнение равновесия превращается в $-\Delta G_m^{\circ'} = RT \ln K'$, а когда используются моляльные концентрации, в $-\Delta G_m^{\circ''} = RT \ln K''$. Константа K' выражается через a' , а $\Delta G'$ — через соответствующие γ' ; то же относится и к K'' . Термодинамические константы равновесия можно выразить как

$$K' = K'_\gamma K_c \quad \text{и} \quad K'' = L''_\gamma K_m, \quad (9.1.19)$$

где K'_γ и K''_γ — соответствующие комбинации соответствующих коэффициентов активности, а K_c и K_m — безразмерные молярные и моляльные константы равновесия.

Это можно пояснить на примере. Рассмотрим равновесие



Если нас интересуют молярные концентрации, то мы должны написать

$$K' = (a_C^3 a_D^2 / a_A^2 a_B)_e = \\ = (\gamma_C^3 \gamma_D^2 / \gamma_A^2 \gamma_B) \left\{ \frac{(c_C, \text{ моль/дм}^3)^3 (c_D, \text{ моль/дм}^3)^2}{(c_A, \text{ моль/дм}^3)^2 (c_B, \text{ моль/дм}^3)} \right\}_e = K'_\gamma K_c$$

и использовать уравнение равновесия, чтобы связать эту K' с

$$\Delta G_m^\circ = 3\mu_C^\circ + 2\mu_D^\circ - 2\mu_A^\circ - \mu_B^\circ.$$

Аналогично, если нас интересуют моляльные концентрации, то мы заменяем в выражении для K_c все c моль/дм³ на m моль/кг, получая таким путем K_m , и затем, добавляя еще один «штрих» ко всем коэффициентам активности, получаем K''_γ . Единственной необходимой предосторожностью при использовании этих уравнений является правильный выбор стандартного состояния для ΔG° , $\Delta G^{\circ'}$ и $\Delta G^{\circ''}$. В случае $\Delta G^{\circ'}$ стандартные состояния относятся к единичной активности в молярной шкале, а в случае $\Delta G^{\circ''}$ — в моляльной шкале. Это скучная задача, но она не вызывает значительных проблем в элементарных случаях.

9.2. Зависимость реакций от условий

В этом разделе мы исследуем, как равновесные концентрация и давление зависят от условий реакции. Мы сможем сказать, сдвигает ли повышение температуры реакцию в сторону продуктов или назад в сторону реагентов. Технологическая важность таких расчетов очевидна: бесполезно было бы повышать температуру реакции, чтобы заставить ее идти быстрее, если при этом реакция будет идти быстрее в ненужном направлении.

Как равновесие зависит от катализатора. Никак. Любое утверждение, что равновесие может сдвигаться ферментом или катализатором (который представляет собой вещество, изменяющее скорость реакции и само не испытывающее при этом никаких конечных изменений), можно опровергнуть применением законов термодинамики.

Рассмотрим экзотермическую реакцию и гипотетический катализатор, который, как утверждается, сдвигает равновесие в сторону продуктов. Возьмем некаталитическую реакцию в положении равновесия и добавим катализатор. Если бы сделанное утвержде-

ние было верным, то реакция стала бы идти до тех пор, пока не установилось бы новое положение равновесия, а при протекании реакции система выделяла бы теплоту. Эту теплоту можно обратить в работу. Теперь удалим катализатор. Равновесие сдвигается назад, и теплота будет отбираться от окружения. Наконец, система придет в свое первоначальное состояние, но какое-то количество теплоты из окружающей среды превратится в работу. Это противоречит второму закону термодинамики, так как машина не может работать без холодного приемника (стр. 165). Следовательно, по всей вероятности, сделанное утверждение обманчиво.

Польза от катализаторов состоит в том, что они ускоряют реакции, однако, действуя таким образом, они не влияют на равновесные концентрации. Если равновесие сдвинуто вправо (в сторону продуктов) при низких температурах, но влево при высоких температурах, то в принципе можно найти катализатор, который работает при низких температурах, так что желаемое равновесие может быть быстро достигнуто.

Как равновесие зависит от температуры. Если известна константа равновесия при температуре T^* , то ее величину при другой температуре T можно найти следующим образом. В каждом случае

$$\ln K(T^*) = -\Delta G_m^\circ(T^*)/RT^*,$$

$$\ln K(T) = -\Delta G_m^\circ(T)/RT.$$

Путем вычитания связываем $K(T^*)$ и $K(T)$:

$$\ln K(T) = \ln K(T^*) - \left\{ \frac{\Delta G_m^\circ(T)}{RT} - \frac{\Delta G_m^\circ(T^*)}{RT^*} \right\}.$$

Теперь запишем $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и сделаем предположение, что ни ΔH , ни ΔS заметно не изменяются в интересующем нас интервале температур:

$$\begin{aligned} \ln K(T) &= \ln K(T^*) - \left\{ \frac{\Delta H_m^\circ(T)}{RT} - \frac{\Delta H_m^\circ(T^*)}{RT^*} - \frac{\Delta S_m^\circ(T)}{R} + \frac{\Delta S_m^\circ(T^*)}{R} \right\} \approx \\ &\approx \ln K(T^*) - \left\{ \frac{\Delta H_m^\circ(T^*)}{R} \right\} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right\} \approx \\ &\approx \ln K(T^*) + \{\Delta H_m^\circ(T^*)/RTT^*\} \Delta T, \end{aligned} \quad (9.2.1.)$$

где $\Delta T = T - T^*$.

Последнее уравнение замечательное, так как оно предсказывает сдвиг равновесия при изменении температуры; для этого необходимо знать лишь стандартную мольную энтальпию реакции.

Пример (вопрос 7). В примере на стр. 283 были рассчитаны константы равновесия для синтеза аммиака и азиды водорода при 298 К. Используя энтальпии образования из табл. 4.1, найдите константу равновесия в каждом случае при

изменении температуры на $+100$ К и -100 К, предполагая, что условия таковы, что все компоненты остаются газообразными.

Метод. Предположим, что энтальпии в рассматриваемом интервале температур постоянны, и используем уравнение (9.2.1). Для синтеза аммиака $\Delta H_m^\circ(298 \text{ К}) = -26,11$ кДж/моль, а для синтеза азида $\Delta H_m^\circ(298 \text{ К}) = +294,1$ кДж/моль.

Ответ. Константы равновесия равны соответственно 812 и $3,2 \cdot 10^{-58}$ кДж/моль, при $T^* = 298$ К. При $T = 398$ К имеем

$$\ln K(398 \text{ К}) = \ln K(298 \text{ К}) + (\Delta H_m^\circ/R) [(100 \text{ К})/(298 \text{ К})(398 \text{ К})].$$

Для аммиака:

$$\ln K(398 \text{ К}) = 6,70 + [-26,11 \text{ кДж/моль}/8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] \times \\ \times (8,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}) = 6,70 - 2,648 = 4,05.$$

Для азида водорода:

$$\ln K(398 \text{ К}) = -132 [294,1 \text{ кДж/моль}/8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] \times \\ \times (8,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}) = -132 + 29,8 = -102.$$

Для понижения температуры на 100 К соответствующее уравнение имеет вид

$$\ln K(198 \text{ К}) = \ln K(298 \text{ К}) + (\Delta H_m^\circ/R) - (-100 \text{ К})/(198 \text{ К})(298 \text{ К}),$$

и мы находим для аммиака:

$$\ln K(198 \text{ К}) = 6,70 + 5,31 = 12,01,$$

а для азида водорода:

$$\ln K(198 \text{ К}) = -132 - 59,8 = -192.$$

Результаты можно поместить в следующую таблицу:

K	198 К	298 К	398 К
Аммиак	$1,64 \cdot 10^5$	812	58
Азид водорода	$4,1 \cdot 10^{-84}$	$3,2 \cdot 10^{-58}$	$5,0 \cdot 10^{-45}$

В таблицу входят константы равновесия для этих синтезов.

Комментарий. Отметим, что экзотермическая реакция (синтез аммиака) облегчается при понижении температуры (равновесие сдвигается в сторону продуктов), но затрудняется при повышении температуры. Для эндотермического синтеза азида водорода справедливо обратное.

Для простоты мы сделали некоторые жесткие аппроксимации, однако есть простой способ получить точное выражение для $d(\ln K)/dT$, используя уравнение Гиббса — Гельмгольца (6.2.4). Это уравнение устанавливает, что

$$[\partial(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2.$$

Из него сразу можно получить

$$\text{уравнение Вант-Гоффа: } d(\ln K)/dT = \Delta H_m^\circ(T)/RT^2. \quad (9.2.2)$$

Другая форма этого точного уравнения может быть найдена при учете того, что

$$(d/dT)(1/T) = -1/T^2 \quad \text{или} \quad dT/T^2 = -d(1/T),$$

поскольку тогда

$$d(\ln K)/d(1/T) = -\Delta H_m^\circ(T)/R. \quad (9.2.3)$$

Это также точное уравнение. Отметим, что этот наклон зависит от температуры, и поэтому зависимость не прямолинейная. Однако на практике ΔH° очень слабо зависит от температуры, и поэтому получается почти прямая линия [в согласии с уравнением (9.2.1)].

Пример (вопрос 6). Если бы мы знали, как энтальпия реакции зависит от температуры, то было бы возможно проинтегрировать уравнение (9.2.2) и таким путем найти точную связь между константой равновесия и температурой. В гл. 4 мы видели, что температурную зависимость энтальпии реакции можно связать с теплоемкостями реагентов и продуктов. Выведите выражение для температурной зависимости константы равновесия, основываясь на том, что для каждого компонента теплоемкость может быть записана в виде $C_{p,m} = a + bT + cT^{-2}$.

Метод. Интегрирование уравнения (9.2.2) от температуры T^* до T дает

$$\ln K(T) - \ln K(T^*) = \int_{T^*}^T \frac{\Delta H_m^\circ(T) dT}{RT^2}.$$

Из гл. 4 мы также знаем, что

$$\Delta H_m(T) = \Delta H_m^\circ(T^*) + \int_{T^*}^T \Delta C_{p,m}(T) dT,$$

где $\Delta C_{p,m}$ — изменение теплоемкости при переходе от реагентов к продуктам [уравнение (4.1.2)]. Все, что необходимо сделать, — это выразить ΔC через изменения Δa , Δb и Δc коэффициентов в выражении для температурной зависимости $C_{p,m}$ каждого компонента, вычислить интеграл, чтобы найти $\Delta H(T)$, и затем подставить этот результат в первый интеграл, чтобы найти $\ln K(T)$.

Ответ. Все действия очевидны. Они дают

$$\ln K(T) = \ln K(T^*) + (\Delta a/R) \ln(T/T^*) + A(T, T^*) \Delta T + B(T, T^*) \Delta T^2,$$

где

$$A(T, T^*) = \Delta H_m^\circ(T^*)/RTT^* - \Delta a/RT,$$

$$B(T, T^*) = \Delta b/2RT + \Delta c/2RT^2T^{*2}$$

и

$$\Delta T = T - T^*.$$

Комментарий. Если бы мы взяли $T^* = 298$ К, то можно было бы определить K при этой температуре с помощью стандартных таблиц, а для нахождения константы равновесия при любой другой температуре использовать только что выведенное выражение. Чтобы использовать последнее уравнение, необходимо знать энтальпию реакции при $T^* = 298$ К (которая приводится в стандартных таблицах, например в табл. 4.1 и 4.2) и коэффициенты a , b и c . Последние для многих веществ известны; они приведены в табл. 4.3.

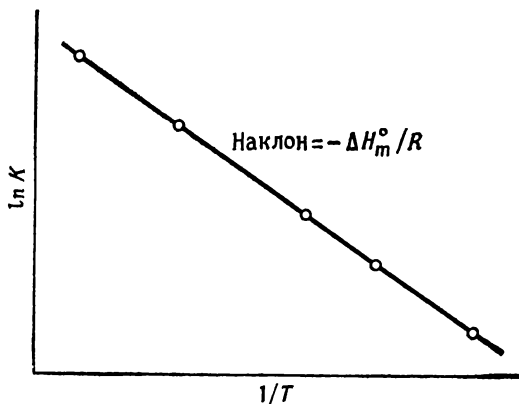


Рис. 9.4. Определение энтальпии реакции из графика Вант-Гоффа.

Уравнение Вант-Гоффа дает хороший способ измерения энтальпии реакции без помощи калориметра. Измеряют равновесные концентрации в каком-то интервале температур (при постоянном давлении) и строят график зависимости

$\ln K$ от $1/T$. Наклон графика равен $-\Delta H_m^0/R$ (рис. 9.4). Это еще один пример, когда термодинамика вскрывает неожиданные связи между различными измеряемыми величинами.

Уравнение (9.2.2) показывает, что градиент $d(\ln K)/dT$ отрицателен для экзотермической реакции, но положителен для эндотермической. Отрицательный градиент (наклон слева направо) означает, что $\ln K$ и, следовательно, сама K становятся меньше при увеличении температуры. Поэтому равновесие сдвигается от продуктов (уменьшение числителя в выражении для K) к реагентам (увеличение знаменателя). В случае эндотермической реакции ситуация противоположна. Это важное заключение можно суммировать следующим образом:

экзотермические реакции: повышение температуры способствует образованию реагентов,
эндотермические реакции: повышение температуры способствует образованию продуктов.

Чтобы выяснить причину такой закономерности, нужно лишь взглянуть на выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, записанное в форме $-\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S$. Когда реакция экзотермична, $-\Delta H/T$ представляет собой положительное изменение энтропии окружающей среды и является движущей силой реакции, идущей слева направо. Но если температура повышается, то $-\Delta H/T$ становится меньше, и поэтому увеличение энтропии окружения уже менее важно. Чтобы максимально увеличить энтропию вселенной, реакции нет необходимости идти глубоко, и поэтому равновесие не так сильно сдвинуто вправо. Когда реакция эндотермична, главной движущей силой является увеличение энтропии системы, потому что энтропия окружающей среды уменьшается из-за того, что энтальпия «засыается» в систему. Эффект неблагоприятного изменения энтро-

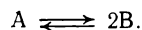
пии окружения уменьшается при повышении температуры ($\Delta H/T$ уменьшается), и поэтому реакция может идти глубже в сторону продуктов.

Сделанный выше вывод является особым случаем принципа Ле Шателье, согласно которому при возмущении системы, находящейся в равновесии, она отвечает на возмущение таким путем, чтобы снять эффект возмущения. Так, при нагревании равновесие эндотермической реакции сдвигается по направлению к продуктам, так как при этом система будет охлаждаться. Экзотермическая реакция аннулирует повышение температуры сдвигом равновесия в сторону реагентов, так как в этом процессе поглощается энтальпия. Термодинамической основой этого аспекта принципа Ле Шателье является уравнение (9.2.2), а оно в свою очередь отражает баланс между ΔS системы и ΔS ($= -\Delta H/T$) окружающей среды при изменении температуры.

Как равновесие зависит от давления. Константа равновесия K_p пропорциональна функции ΔG° , но стандартная функция Гиббса—это свойство, которое определяется для вещества при строго фиксированном давлении. Следовательно, ΔG° не изменяется при изменении давления в опыте, и поэтому термодинамическая K и K_p для идеальных газов не зависят от давления. Таким образом, при постоянной температуре

$$(\partial K_p / \partial p)_T = 0.$$

Это вовсе не значит, что количество веществ, находящихся в равновесии, не изменяется. Например, рассмотрим газофазное равновесие



Если первоначально количество А равно n , то при равновесии его относительное содержание уменьшится до величины, которую можно записать как $n(1 - \xi_e)$, а количество В возрастет от нуля до $2n\xi_e$. Следовательно, при равновесии мольные доли А и В составляют

$$x_{A,e} = n(1 - \xi_e) / \{n(1 - \xi_e) + 2n\xi_e\} = (1 - \xi_e) / (1 + \xi_e),$$

$$x_{B,e} = 2\xi_e / (1 + \xi_e).$$

Константу равновесия можно выразить через эти мольные доли:

$$\begin{aligned} K_p &= \{(p_B, \text{атм})^2 / (p_A, \text{атм})\}_e = \{(x_B p, \text{атм})^2 / (x_A p, \text{атм})\}_e = \\ &= (x_B^2 / x_A)_e (p, \text{атм}) = \{4\xi_e^2 / (1 + \xi_e^2)\} (p, \text{атм}). \end{aligned}$$

Константа равновесия K_p не зависит от давления, и поэтому ξ_e должна зависеть от давления таким образом, чтобы правая часть

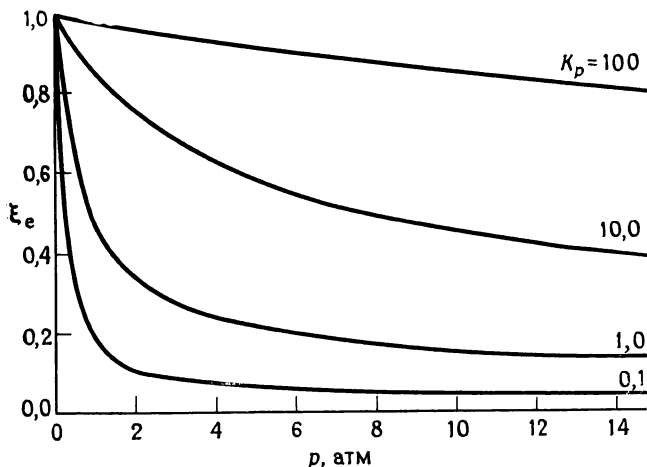


Рис. 9.5. Зависимость степени протекания равновесной реакции $A \rightleftharpoons 2B$ от давления.

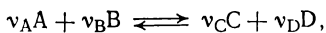
этого выражения не зависела от p . Перегруппировка этого выражения приводит к

$$\xi_e = \{K_p / [K_p + 4p \text{ (атм)}]\}^{1/2}, \quad (9.2.4)$$

и, следовательно, количество А и В при равновесии можно определить для любого давления (рис. 9.5).

Последний результат представляет собой еще один особый случай принципа Ле Шателье. В реакции $A \rightleftharpoons 2B$ при сдвиге равновесия вправо давление, оказываемое реакционной смесью, увеличивается, а при сдвиге влево — уменьшается. Когда на систему в равновесии накладывается давление, то в соответствии с этим принципом она будет изменяться таким образом, чтобы скомпенсировать эффект увеличения давления: в этом случае равновесие должно сдвигаться в направлении реагента А (к меньшему значению ξ_e). Этот сдвиг предсказывается последним уравнением.

Влияние давления несколько более общим путем можно проследить, рассматривая реакцию



для которой константа равновесия равна

$$K_p = \frac{(p_C, \text{ атм})^{\nu_C} (p_D, \text{ атм})^{\nu_D}}{(p_A, \text{ атм})^{\nu_A} (p_B, \text{ атм})^{\nu_B}} \Big|_e = \\ = \{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D} / x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}\} \Big|_e (p, \text{ атм})^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} = K_x (p, \text{ атм})^{\Delta \nu},$$

где K_x — константа равновесия, выраженная через мольные доли, и $\Delta \nu = \nu_C + \nu_D - (\nu_A + \nu_B)$ — разность между числами молей газа для

продуктов и реагентов. Мы видели, что $\partial K_p / \partial p = 0$, и поэтому при дифференцировании обеих частей последнего уравнения получаем

$$0 = (\partial K_p / \partial p)_T = (\partial K_x / \partial p)_T (p, \text{атм})^{\Delta\nu} + \Delta\nu K_x (p, \text{атм})^{\Delta\nu-1}$$

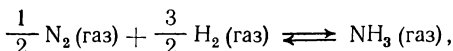
или

$$(\partial \ln K_x / \partial \ln p)_T = -\Delta\nu. \quad (9.2.5)^\circ$$

Этот результат показывает, что при повышении давления константа равновесия K_x будет возрастать, если $\Delta\nu$ отрицательна, и уменьшаться, если $\Delta\nu$ положительна; $\Delta\nu$ положительна, если число молей газа больше в продуктах реакции, чем в реагентах, и, следовательно, это согласуется со сказанным выше, так как большая величина K_x соответствует большему количеству продуктов. Если $\Delta\nu = 0$, то давление не влияет на величину K_x .

Пример (вопрос 8). Предскажите влияние давления на состав равновесной смеси при синтезе аммиака.

Метод. Происходит реакция



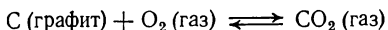
откуда можно установить изменение числа молей газа. Если газы считать идеальными, то K_p , как известно, не будет зависеть от давления. Отсюда можно определить, как K_x должна зависеть от давления.

Ответ. Поскольку $\Delta\nu = -1$, константа K_p связана с K_x соотношением $K_p = (p, \text{атм})^{-1} K_x$. Так как K_p не зависит от давления, то $K_x \sim p(\text{атм})$. Следовательно, при увеличении давления возрастает величина K_x , и это способствует образованию аммиака.

Комментарий. Синтез аммиака по Габеру проводят при высоком давлении, чтобы использовать полученный в этой задаче результат. Для точных расчетов необходимо основываться на независимости *термодинамической* константы равновесия от давления и, следовательно, делать заключения об изменении K_x , приняв во внимание зависимость коэффициентов летучести от давления.

Стандартная мольная функция Гиббса. Чтобы применять методы, описанные в этой главе, необходимо знать стандартные функции Гиббса для рассматриваемых реакций. По договоренности *химические потенциалы всех элементов в их стандартных состояниях принимаются равными нулю*.

Химический потенциал соединений можно измерить несколькими способами. Один из методов состоит в калориметрическом определении ΔH_m° и ΔS_m° (гл. 4 и 5) и в последующем использовании соотношения $\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ$. В другом важном методе измеряются константы равновесия и затем используется соотношение $RT \ln K = -\Delta G_m^\circ$. Например, химический потенциал двуокиси углерода можно измерить, изучая равновесие



при нужной температуре. Для этой реакции функция Гиббса равна

$$\Delta G_m^\circ = \mu^\circ(\text{CO}_2) - \mu^\circ(\text{C, графит}) - \mu^\circ(\text{O}_2) = \mu^\circ(\text{CO}_2) = -RT \ln K,$$

и, следовательно, можно получить $\mu^\circ(\text{CO}_2)$ при любой температуре, если можно измерить K . Измерения, проведенные для множества разных реакций, позволили собрать обширный материал по стандартным химическим потенциалам. Стандартные химические потенциалы называются также *стандартными мольными функциями Гиббса* ΔG_m° , и обычно их находят в стандартных таблицах под этим символом (табл. 9.1).

Стандартное состояние вещества зависит от температуры, и часто нужно знать μ° при некоторой температуре, отличающейся от 298,15 К, для которой, как правило, имеются таблицы химических потенциалов. Хотя ΔH° и ΔS° слабо зависят от температуры, ΔG° зависит сильно, так как в $H-TS$ входит величина T . «Функция свободной энергии» $F_{298}(T) \equiv \{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15 \text{ К})\}/T$ или $F_0(T) \equiv \{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0 \text{ К})\}/T$ изменяется с температурой в меньшей степени, чем сама G_m° , и позволяет проводить более точную интерполяцию. Пример одной из них дан в табл. 9.2. Отметим, что

$$G_m^\circ(T)/T = [G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0 \text{ К})]/T + H_m^\circ(0 \text{ К})/T = \\ = F_0(T) + H_m^\circ(298 \text{ К})/T - [H_m^\circ(298 \text{ К}) - H_m^\circ(0 \text{ К})]/T, \quad (9.2.6)$$

и поэтому в таблицах обычно приводят также разность $H_m^\circ(298 \text{ К}) - H_m^\circ(0 \text{ К})$.

Таблица 9.2

Функция свободной энергии, $-F^0(T)$ [в Дж/(К·моль)]

	298 К	500 К	1000 К	1500 К	2000 К	$[H(298) - H(0)]$, кДж/моль
H ₂ (газ)	102,2	116,9	137,0	148,9	157,6	8,5
N ₂ (газ)	162,4	177,5	197,9	210,4	219,6	8,7
O ₂ (газ)	176,0	191,1	212,1	225,1	234,7	8,7
Cl ₂ (газ)	192,2	208,6	231,9	246,2	256,6	9,2
Br ₂ (газ)	212,8	230,1	254,4	269,1	279,6	9,7
C (тв.)	2,2	4,9	11,6	17,5	22,5	1,05
CO (газ)	168,4	183,5	204,1	216,6	225,9	8,67
CO ₂ (газ)	182,3	199,5	226,4	244,7	258,8	9,36
CH ₄ (газ)	152,6	170,5	199,4	221,1	238,9	10,03
NH ₃ (газ)	159,0	176,9	203,5	221,9	236,6	9,92
H ₂ O (газ)	155,5	172,8	196,7	211,7	223,1	9,91

Пример (вопрос 9). Используйте таблицы функций свободной энергии для предсказания константы равновесия реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ при 1000 К. *Метод.* Необходимо определить величину ΔG_m° (1000 К) для этой реакции с последующим применением соотношения $RT \ln K = -\Delta G_m^\circ$. Для определения ΔG_m° используем уравнение (9.2.6), а ΔH_m° найдем в табл. 4.1. *Ответ.* Для синтеза аммиака ΔH_m° (298 К) = -46,11 кДж/моль. При 1000 К функция свободной энергии имеет величину 101 Дж/(К·моль), и поэтому

$$K = \exp \left\{ [1/8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})] [-101 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}) + \right. \\ \left. + (-7,18 \text{ кДж}/\text{моль})/(1000 \text{ К}) - (-46,11 \text{ кДж}/\text{моль})/(1000 \text{ К}) \right\} = \\ = \exp(-7,46) = 5,46 \cdot 10^{-4}.$$

Комментарий. Отметим, что $F(T)$ — удобная форма для расчетов равновесий, поскольку K зависит от $\Delta G^\circ/T$.

9.3. Применение к некоторым системам

В данном разделе мы рассмотрим некоторые расчеты, которые можно провести с помощью уравнения равновесия $\Delta G_m^\circ = -RT \ln K$, или $K = \exp(-\Delta G_m^\circ/RT)$. На рис. 9.6 показано, как K зависит от ΔG_m° для нескольких разных температур. Если известна величина ΔG_m° для реакции при данной температуре, то с помощью этой диаграммы можно быстро определить величину константы равновесия. Кроме того, в разд. 9.1 мы установили, что, если $\Delta G_m^\circ = -g$ кДж/моль, при комнатной температуре $K \approx 10^{-g/5,7}$. Часто достаточно указать порядок величины константы равновесия, и для этого введена величина pK :

$$pK \equiv -\lg K$$

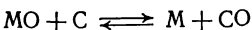
(p обозначает отрицательную степень 10 для K). Таким образом, при комнатной температуре

$$pK \approx g/5,7, \quad \Delta G_m^\circ = g \text{ кДж}/\text{моль},$$

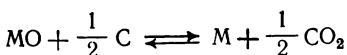
а в общем виде

$$pK = \Delta G_m^\circ / 2,303RT \approx 52,2g/(T, \text{К}).$$

Выделение металлов из их оксидов. Металлы можно получить из их оксидов восстановлением углеродом, если равновесие



или



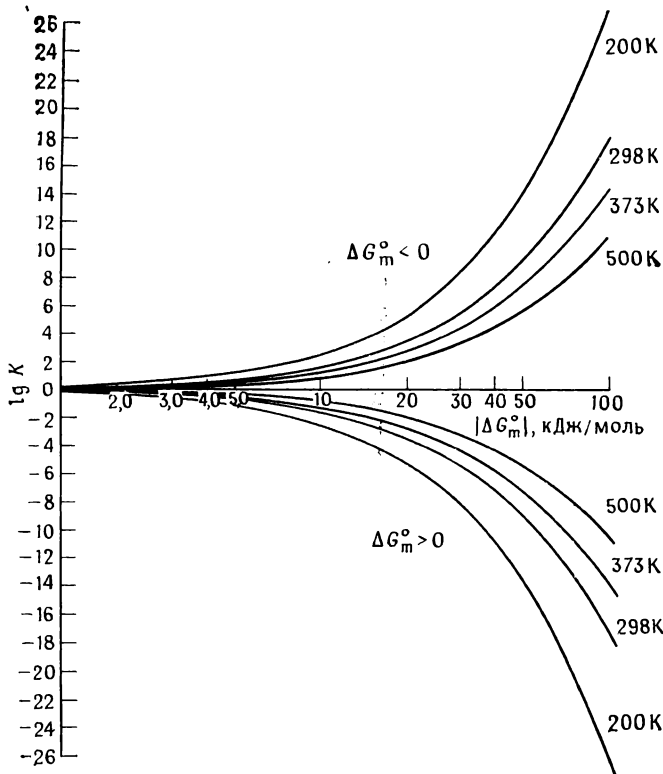
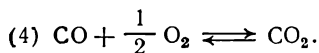
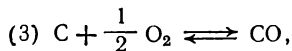
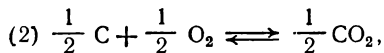
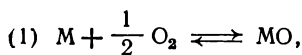


Рис. 9.6. Зависимость константы равновесия от стандартной функции Гиббса для реакции при разных температурах.

достаточно далеко сдвинуто вправо. Эти равновесия можно обсудить, используя термодинамические функции для реакций



Величина температурной зависимости этих реакций связана с изменением энтропии: $(\partial \Delta G_m / \partial T)_p = -\Delta S_m$, и важно отметить, что

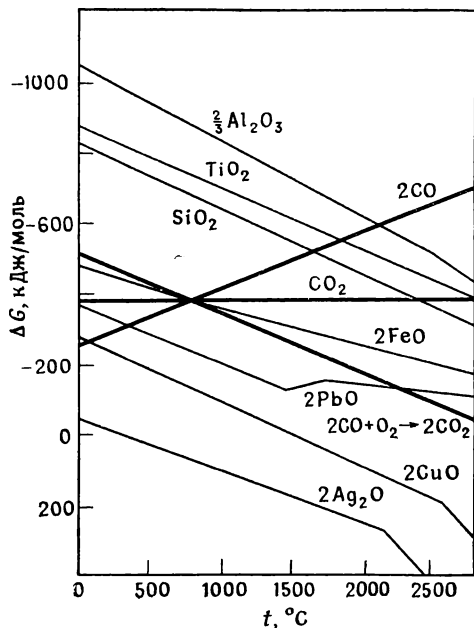
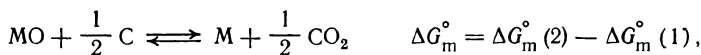


Рис. 9.7. Стандартные функции Гиббса для реакций окисления, рассматриваемых при обсуждении выделения металлов. График называется диаграммой Эллингхэма.

ΔS_m° для реакции (2) значительно меньше, чем для реакции (3), так как в последней реакции генерируется дополнительное количество газа, а в первой — нет. Функция Гиббса для реакции (2) не очень чувствительна к температуре, но в случае реакции (3) она резко уменьшается при повышении температуры. Это иллюстрируется на рис. 9.7.

Функция Гиббса для реакции (1) указывает на сродство металла к кислороду. При комнатной температуре ΔH_m° преобладает над ΔS_m° , и поэтому ΔG_m° определяется энтальпией образования оксида. Это показано слева на рис. 9.7. Энтропия реакции приблизительно одинакова для всех металлов, так как в этих реакциях газообразный кислород полностью расходуется, образуя компактный твердый оксид. Следовательно, температурная зависимость ΔG_m примерно одинакова для всех металлов; на рис. 9.7 на это указывают подобные наклоны линий при низких температурах. Перегибы при более высоких температурах соответствуют испарению металла (менее выраженные перегибы наблюдаются в точках плавления металла и оксида).

Восстановление оксида обусловлено конкуренцией между углеродом и металлом за связь с кислородом. Для соответствующих процессов функция Гиббса может быть выражена через функцию Гиббса для реакций окисления:



и равновесие сдвинуто вправо, если $\Delta G_m^\circ < 0$, что имеет место в том случае, когда линия для ΔG_m° (1) лежит ниже линии для одной из реакций углерода (2)—(4). Просто глядя на диаграмму, можно предсказать возможность восстановления при любой температуре: спонтанная реакция соответствует движению по диаграмме вниз. Например, CuO может быть восстановлен до меди при любой температуре выше комнатной. Для Ag_2O $\Delta G^\circ(1) > 0$ при температуре выше $\sim 200^\circ\text{C}$, и поэтому восстановление можно провести даже в отсутствие углерода просто нагреванием [реакция (1) идет спонтанно в обратном направлении при температуре выше 200°C]. Однако Al_2O_3 нельзя восстановить, если не поднять температуру приблизительно до 2000°C , и поэтому вплоть до этой температуры Al_2O_3 — стабильный огнеупорный материал.

Положение равновесия при любой температуре можно получить, проведя на диаграмме вертикали до соответствующей линии. Подобные диаграммы можно построить для сульфидов, нитридов, фосфидов и т. д., и их интерпретация в основном такая же, как здесь описано.

Биологическая активность. Термодинамика АТФ. Аденозинтрифосфат (АТФ; см. рис. 9.8) — важный компонент живых систем. Функция АТФ состоит в том, что он является хранилищем энергии, которая генерируется при потреблении пищи; АТФ должен снабжать энергией большое число биохимических процессов, включая мышечное сокращение, зрение и воспроизведение. Активность АТФ основана на его способности отщеплять концевую фосфатную группу с образованием дифосфата АДФ; в этом процессе выделяется энергия. В типичном клеточном цикле АДФ превращается в АТФ, и затем АТФ предоставляет энергию, требуемую для проявления

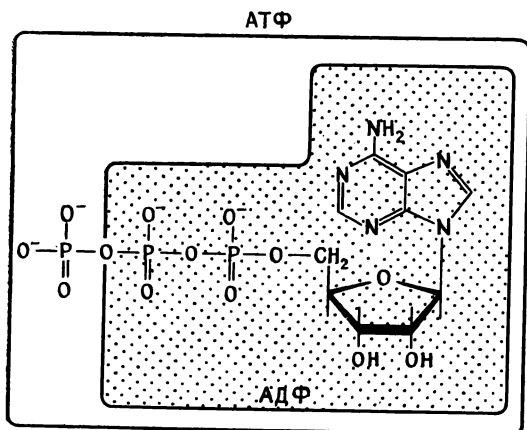


Рис. 9.8. Молекулы аденозинтрифосфата (АТФ) и аденозиндифосфата (АДФ).

данного вида активности. Для того чтобы описать это термодинамически, необходимо знать функцию Гиббса, энтальпию и энтропию реакции гидролиза

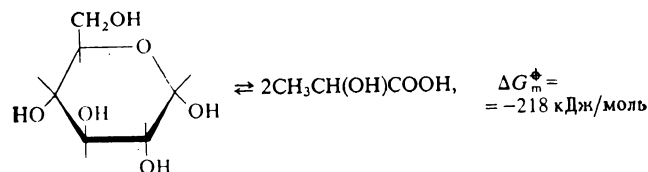


Стандартное состояние этой реакции соответствует единичной активности H^+ (приблизительно 1 моль/дм³; рН 0), однако оно неприемлемо для большинства биологических систем. Поэтому стандартные термодинамические функции биологических реакций обычно определяют по отношению к системе, в которой рН 7,0 (активность ионов водорода 10^{-7}). В данном разделе мы примем это условие и будем обозначать стандартные функции как G^\oplus , H^\oplus и S^\oplus .

При 37°C (310 К, температура крови) стандартные функции для гидролиза АТФ имеют следующие значения: $\Delta G_m^\oplus = -30$ кДж/моль, $\Delta H_m^\oplus = -20$ кДж/моль и $\Delta S_m^\oplus = +34$ Дж/К×(×моль). В растворе при рН 7,0 АТФ существует в виде АТФ⁴⁻, и большая часть величины ΔG_m^\oplus (знак которой показывает, что гидролиз термодинамически выгоден) может быть приписана уменьшению электростатического отталкивания после гидролиза. Энтропия реакции также благоприятствует гидролизу из-за того, что происходит отщепление фосфатной группы, а поскольку ΔS_m^\oplus велика, гидролиз АТФ чувствителен к изменениям температуры.

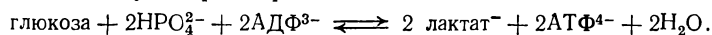
АТФ имеет сильную термодинамическую тенденцию к гидролизу до АДФ, и по этой причине связь АДФ—Р_o названа *макроэргической фосфатной связью*. Это название принято с целью указать на сильную тенденцию к отрыву фосфатной группы, и, следовательно, название не соответствует обычному обозначению сильной связи. Фосфатная связь в биологическом смысле не очень «богата энергией». Функция АТФ связана с тем, что это соединение является средним по активности. Таким образом, он действует как донор фосфата по отношению к ряду акцепторов (например, к глюкозе), но АДФ может вновь превратиться в АТФ при действии более сильных доноров фосфата, которые участвуют в цикле дыхания.

Эффективность некоторых биологических процессов можно оценить на основе приведенной выше величины ΔG_m^\oplus . Энергетическим источником анаэробных клеток является реакция гликолиза (см. разд. 4.2), в которой молекула глюкозы изменяется до этанола,



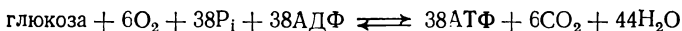
бутанола, ацетона или молочной кислоты. Гликолиз, приводящий к молочной кислоте, понят относительно хорошо; суммарная реакция описывается уравнением, приведенным на стр. 300.

Если бы глюкоза прямо разлагалась на две молекулы молочной кислоты, то энтальпия реакции (-2166 кДж/моль) выделялась бы в виде теплоты и клетка не могла бы выполнить ни одну из своих функций. Реакция гликолиза сочетается с реакцией, в которой две молекулы АДФ превращаются в АТФ. Этот процесс происходит в сложной последовательности реакций, включающей 11 ферментов. Суммарная реакция имеет вид



Суммарная функция Гиббса для этой реакции равна -218 кДж/моль $- 2(-30$ кДж/моль), что составляет -158 кДж/моль. Таким путем часть функции Гиббса глюкозы сохраняется для использования в других клеточных процессах.

Аэробное дыхание является гораздо более эффективным процессом с точки зрения снабжения клеток энергией. Функция Гиббса для сгорания глюкозы равна $\Delta G_m^\ominus = -2880$ кДж/моль, и, следовательно, окончание расхода топлива на стадии молочной кислоты расценивается как неполное использование ресурсов. При аэробном дыхании глюкоза окисляется полностью, и для сохранения максимально возможного количества энергии молекулы работает чрезвычайно сложная система реакций. Цикл дыхания приводит к следующему конечному результату:



(Р_i — сокращенное обозначение фосфатной группы), важной особенностью которого является образование 38 молекул АТФ. Каждая молекула АТФ забирает $\Delta G_m^\ominus = -30$ кДж/моль из общего количества $\Delta G_m^\ominus = -2880$ кДж/моль, представляющего собой движущую силу этого спонтанного процесса; следовательно, в запас идет 1140 кДж на каждый моль (180 г) потребляемой глюкозы и эта энергия имеется в распоряжении клетки для выполнения работы.

Каждая доступная молекула АТФ может быть использована для осуществления любой реакции с ΔG_m^\oplus меньше 30 кДж/моль. Например, может быть осуществлен (при наличии подходящей ферментной системы) биосинтез сахарозы из глюкозы и фруктозы, так как для этого требуется только $\Delta G_m^\oplus = 23$ кДж/моль. Отсюда следует, что равновесие реакции



сдвинуто в сторону продуктов. Для биосинтеза макромолекул, подобных белкам, требуется большая движущая сила, обусловленная

не только энтальпийным членом, но и тем, что энтропия сильно понижается при синтезе белка из множества небольших молекул в точно определенной последовательности. Например, образование пептидной связи в белке соответствует увеличению функции Гиббса примерно на 17 кДж/моль, однако биосинтез не идет «напрямую», и используемая в нем последовательность реакций эквивалентна потреблению трех молекул АТФ на каждую связь. В случае белка относительно небольшой величины, например миоглобина, содержащего примерно 150 пептидных связей, для биосинтеза требуется 450 молекул АТФ или 12 молей глюкозы на каждый моль образующегося белка.

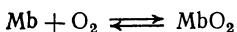
Биологическая активность. Термодинамика дыхания. Специальную роль в дыхании играют миоглобин и гемоглобин (сокращенно Mb и Hb); на этом примере можно проиллюстрировать некоторые положения термодинамики.

Миоглобин — это белок, обнаруженный в мышце, он появляется в избыточном количестве в организме подводных животных (например, кита). Количество кислорода, которое он может поглотить, связано с парциальным давлением кислорода. *Кривая насыщения кислородом* описывается уравнением

$$s[p(O_2)] = n(MbO_2) / \{n(Mb) + n(MbO_2)\},$$

где $n(Mb)$ — число неоксигенированных Mb, а $n(MbO_2)$ — число несущих кислород молекул. Когда белок полностью насыщен, $s = 1$. Экспериментальная кривая показана на рис. 9.9, а.

Прежде чем обсудить эту кривую, можно на основании простого термодинамического подхода объяснить ее форму. Для равновесной реакции



константа равновесия дается выражением

$$K = n(MbO_2) / n(Mb) [p(O_2), \text{ атм}] = \exp(-\Delta G_m^\circ / RT),$$

где $\Delta G_m^\circ = \mu^\circ(MbO_2) - \mu^\circ(Mb)$, так как, по определению, $\mu^\circ(O_2) = 0$. Кривую насыщения кислородом можно записать как

$$s[p(O_2)] = \frac{n(MbO_2) / n(Mb)}{1 + n(MbO_2) / n(Mb)} = \frac{p(O_2)}{p^* + p(O_2)},$$

где $p^*(\text{ атм}) = \exp(\Delta G_m^\circ / RT)$. Эта кривая соответствует пропорциональной зависимости от p_{O_2} при низких парциальных давлениях [$p(O_2) \ll p^*$] и выходит на плато ($s=1$) при высоком давлении. Это наблюдается на опыте, и поэтому захват кислорода миоглобином, по-видимому, является простым равновесным процессом.

Экспериментальная величина p^* примерно равна 5 мм рт. ст. Парциальное давление кислорода в легких около 20—40 мм рт. ст.,

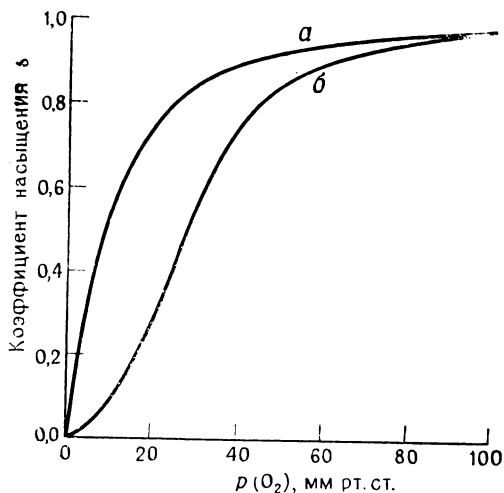


Рис. 9.9. Кривые насыщения кислородом для миоглобина (а) и гемоглобина (б).

и поэтому при нормальных условиях миоглобин фактически полностью насыщен кислородом. Миоглобин теряет свой кислород только тогда, когда сокращается поступление кислорода вследствие разрыва связи с его источником или вследствие того, что процессы метаболизма настолько быстры, что они уменьшают локальную плотность кислорода в жидкостях тела. Миоглобин является главным резервным, но не первичным источником кислорода, и это обуславливает его высокое содержание в организме подводных животных.

Кривая насыщения кислородом для гемоглобина приведена на рис. 9.9, б. Она отличается от кривой для миоглобина в двух главных отношениях. Прежде всего эта кривая сигмоидная (S-образная). В этом виден хороший умысел, так как окружающая среда для крови в отдыхающей мышце эквивалентна локальному парциальному давлению кислорода около 40 мм рт. ст.; при таком давлении гемоглобин имеет еще $s \approx 0,75$, т. е. теряет лишь небольшую часть кислорода, приобретенного им в легких. Более того, это давление соответствует высшей точке самой крутой части кривой, и поэтому, как только возникает необходимость активировать мышцу, метаболические процессы могут снабжаться кислородом с максимальной эффективностью.

Термодинамический расчет кривой насыщения в данном случае выполнить труднее, чем в предыдущем. Это обусловлено тем, что каждая молекула Hb состоит из четырех свернутых белковых цепей, причем каждая из них содержит ион Fe^{2+} , с которым будет связана молекула O_2 . Следовательно, каждая молекула Hb может существовать в одном из пяти состояний: Hb, $Hb(O_2)_n$, $n=1, 2, 3, 4$. В простом случае миоглобина не наблюдается сигмоидной кривой. Для того чтобы получить кривую, имеющую форму, показанную на рис. 9.9, б, необходимо предположить, что при захвате кислорода проявляется кооперативный эффект и что присутствие одной или большего числа молекул O_2 , уже связанных с Hb, содей-

ствуется связыванию еще большего числа молекул кислорода. По этой причине при низких давлениях, когда молекулы O_2 связываются с молекулами Nb , s имеет низкие значения; но при повышении давления способность связывать кислород уже молекулами NbO_2 возрастает, и наблюдается быстрый сдвиг равновесия в сторону молекул, насыщенных кислородом.

Литература

- Mahan B.*, Elementary chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1963.
Klotz I. M., Rosenberg R., M., Chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1972.
Denbigh K. G., The principles of chemical equilibrium, Cambridge University Press, 1971.
Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, revised by Pitzer K. S. and Brewer L., McGraw-Hill, New York, 1961.
 Клотц И. Энергетика биохимических реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1970.
Lehninger A. L., Bioenergetics, Benjamin, New York, 1965.
Phillips C. S. G., Williams R. J. P., Inorganic chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1965.
Timmermans J., Physico-chemical constants of pure organic compounds, Elsevier, Amsterdam, 1956.
Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., Selected values of chemical thermodynamic properties, NBS-Circ. C500, US Govt. Printing Office, Washington, D. C., 1952.

Задачи

9.1. Используйте термодинамические данные из табл. 9.1 для того, чтобы решить, какие из следующих реакций идут спонтанно в указанном направлении при 25 °C.

- (а) $HCl(\text{газ}) + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$,
 (б) $2Al_2O_3 + 3Si \longrightarrow 3SiO_2 + 4Al$,
 (в) $Fe + H_2S(\text{газ}) \longrightarrow FeS + H_2$,
 (г) $FeS_2 + 2H_2 \longrightarrow Fe + 2H_2S(\text{газ})$,
 (д) $2H_2O_2 + H_2S(\text{aq}) \longrightarrow H_2SO_4(\text{aq}) + 2H_2$.

9.2. Какова движущая сила каждой из только что написанных реакций в спонтанном направлении? Какие реакции облегчаются в записанном направлении при повышении температуры?

9.3. Какова энтальпия реакции, константа равновесия которой при повышении температуры на 10 K от комнатной а) удваивается и б) уменьшается в два раза?

9.4. Предположим, что при определении константы равновесия вы сделали ошибку в 10%; какую ошибку это внесет в величину ΔG_m° ? И наоборот, допустим, что вы сделали ошибку в 10% при определении ΔG_m° ; какую ошибку это внесет в константу равновесия?

9.5. На основании того, что ΔG_m° (298 K) для реакции $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3$ равна $-16,5$ кДж/моль, найдите константу равновесия при 25 °C для а) написанной

реакции, б) реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ и в) реакции $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$.

9.6. В предыдущей задаче приведена функция Гиббса для синтеза аммиака. Какова ее величина, когда давление компонентов составляет: $p(N_2) = 3$ атм, $p(H_2) = 1$ атм, $p(NH_3) = 4$ атм? Какие давления установятся в системе?

9.7. Рассчитайте константу равновесия при 298 К для реакции $CO(\text{газ}) + H_2(\text{газ}) \rightarrow H_2CO(\text{газ})$, приняв, что ΔG_m° для образования жидкого продукта равна 28,95 кДж/моль и что давление пара формальдегида при 298 К равно 1500 мм рт. ст.

9.8. Когда нагревают хлорид аммония, давление пара при 427 °С равно 4560 мм рт. ст. При 459 °С давление пара поднялось до 8360 мм рт. ст. Каковы: а) константа равновесия диссоциации, б) функция Гиббса, в) энтальпия и г) энтропия диссоциации при 427 °С?

9.9. В методе плотности пара Дюма жидкости позволяют испаряться в стеклянный шарик, нагретый до некоторой выбранной температуры; затем шарик отпаяют и охлаждают и количество вещества определяют взвешиванием или титрованием. Таким образом, известен объем, заполненный паром при заданных температуре и давлении и известном количестве вещества. В одном опыте испарялась уксусная кислота при 437 К, и количество кислоты в пузырьке объемом 21,45 см³ было 0,0519 г при внешнем давлении 764,3 мм рт. ст. В другом опыте в аналогичном сосуде, нагретом до 471 К, было обнаружено 0,308 г вещества при том же внешнем давлении. Какова константа равновесия димеризации кислоты в паровой фазе? Какая часть пара состоит из димерных молекул при каждой температуре? Какова энтальпия димеризации?

9.10. Методы, описанные в этой главе, могут быть применены ко всем типам реакций, включая ионные реакции в растворе. Единственная трудность состоит в том, что ионные растворы сильно отклоняются от идеальности, и термодинамические константы равновесия могут нуждаться в значительных поправках, чтобы получить концентрационные константы равновесия. В гл. 11 мы увидим, как это делается, но уже сейчас можно определить произведение растворимости и оценить растворимость ионных солей. Например, используя данные табл. 9.1 и 12.2, найдите произведение растворимости $K_{\text{пр}} = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-)$ и растворимость (в шкале моляльности) хлорида серебра в воде при 25 °С. В последнем случае пренебрегите всеми эффектами неидеальности.

9.11. Константа ионизации воды $K_w = a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-)$ представляет собой другой особый тип константы равновесия, которая играет важную роль в определении поведения кислот и оснований. Она равна $0,67 \cdot 10^{-14}$ при 20 °С, $1,00 \cdot 10^{-14}$ при 25 °С и $1,45 \cdot 10^{-14}$ при 30 °С. Этой информации достаточно для определения энтальпии ионизации воды, т. е. реакции $H_2O(\text{ж.}) \rightarrow H^+(\text{aq}) + OH^-(\text{aq})$. Определите энтальпию при 25 °С. Каков интервал ошибки, если K_w известна с точностью $\pm 0,01$?

9.12. С целью использования в высокотемпературных топливных элементах исследовались водород и окись углерода; некоторый технологический интерес представляет их растворимость в различных расплавленных нитратах. Изучение растворимости в смеси $NaNO_3/KNO_3$ (Desimoni E., Paniccia F., Zambonin P. G., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 2014) дало следующие результаты:

для H_2 : $\lg s(H_2) = -5,39 - 768(T, K)^{-1}$;

для CO : $\lg s(CO) = -5,98 - 980(T, K)^{-1}$.

$s(A)$ — растворимость, выраженная в единицах моль/(см³·бар). Найдите энтальпии растворения обоих газов при 570 К.

9.13. Каждый знает, что, если голубые кристаллы сульфата меди нагреть, они рассыпаются и обесцвечиваются в результате реакции дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 + 5H_2O$. Используя следующие данные для 298 К, обсудите про-

цесс с точки зрения термодинамики и предскажите температуру, при которой давление пара воды достигнет: а) 10 мм рт. ст. и б) 1 атм.

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}, \text{кДж/моль} \quad \Delta G_{\text{пл}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$$

CuSO_4	—769,86	—661,9
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—2277,98	—1879,9
H_2O (газ)	—241,83	—228,59

9.14. Расчеты положений химического равновесия получаются гораздо более сложными, когда компоненты первоначально смешиваются в произвольных соотношениях и требуется определить равновесный состав. Хороший способ решения таких проблем заключается в составлении таблицы, в которой вертикальные колонки озаглавлены названиями всех участвующих веществ, а в последовательных горизонтальных рядах приведены: 1) начальные количества; 2) изменение одного из компонентов, если оно известно (иногда это изменение требуется определить, тогда оно обозначается через x); 3) изменение количества всех компонентов, которое можно вывести на основании стехиометрии реакции; 4) конечный состав (вероятно, также выраженный через неизвестное x); 5) мольные доли. Тогда константу равновесия можно выразить через мольные доли и затем определить неизвестное x . Рассмотрите, как это осуществляется практически в следующих задачах. Вначале рассмотрим сосуд, который был заполнен 0,30 моля водорода, 0,4 моля паров вода и 0,2 моля диоксида азота при общем давлении 1 атм. Каков состав смеси при достижении ею термического равновесия при 25 °С, если константа равновесия $K_p = 870$?

9.15. Вы заметите, что набор правил, данных в предыдущей задаче, фактически представлен в форме компьютерного алгоритма. Если у вас имеется доступ к небольшому компьютеру, то напишите программу, которая предскажет конечный состав реакционной смеси для произвольного начального состава. Составление такой программы может пригодиться для решения нескольких следующих задач.

9.16. Теперь рассмотрим обобщенную реакцию $2A + B \rightarrow 3C + 2D$, где все компоненты — газы. Было найдено, что при смешении 1 моля А, 2 молей В и 1 моля D после установления равновесия смесь содержала 0,9 моля С. Достаточно ли информации, чтобы найти константу равновесия?

9.17. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ рассматривалась в задаче 9.5. Выразите K через степень протекания реакции, приняв, что азот и водород первоначально (до добавления катализатора) присутствовали в стехиометрическом соотношении.

9.18. Мы видели, что термодинамическая константа равновесия не зависит от давления, однако степень протекания синтеза аммиака при равновесных условиях на самом деле зависит от давления. Найдите ξ_e при давлении p . Фактически имеются два способа решения задач такого рода. Прежде всего можно попытаться решить уравнение константы равновесия для ξ_e через p ; но в данном случае для этого требуется решить квадратное уравнение, что утомительно. Другой способ основан на замечании, что, если $K \sim 1/p^2$, коэффициент пропорциональности должен быть пропорционален p^2 , так как K не зависит от давления. Исходите из этого.

9.19. Для синтеза аммиака постройте график зависимости ξ_e от общего давления в интервале 0,1—1000 атм; используйте логарифмическую шкалу. Каков состав равновесной смеси при давлении 500 атм?

9.20. Серое олово Sn(c) превращается в белое олово Sn (б), когда температура опускается ниже 13 °С. Какова функция Гиббса для реакции $\text{Sn}(c) \rightarrow \text{Sn}(б)$ при этой температуре? Энтальпия перехода равна —2,092 кДж/моль; какова величина $\Delta G_m(298 \text{ K})$?

9.21. Триэтиламин (ТЭА) и 2,4-динитрофенол (ДНФ) образуют молекулярный комплекс в хлорбензоле, в котором связывание осуществляется за счет переноса протона и электростатического притяжения. Константа равновесия образования комплекса была измерена при разных температурах по оптическому поглощению

раствора (Ivin K. J., McGarvey J. J., Simmons E. L., Small R., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 1016). Получены следующие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	17,5	25,2	30,0	35,5	39,5	45,0
K	29670 ± 1230	14450 ± 560	9270 ± 70	5870 ± 120	3580 ± 30	2670 ± 70

Здесь $K = c(\text{комплекс})/c(\text{ТЭА})c(\text{ДНФ})$ и $c(\text{А}) \equiv c(\text{А})$ моль/дм³. Рассчитайте энтальпию и энтропию образования комплекса из его компонентов при 20 °С.

9.22. При высоких температурах газообразный иод диссоциирует, и паровая фаза содержит молекулы I₂ и атомы I. Степень диссоциации можно измерить по изменению давления, при этом получается два набора данных:

T, K	973	1073	1173
$p, \text{мм рт. ст.}$	0,06244	0,07500	0,09181
$10^4 n(\text{I}), \text{моль I}_2$	2,4709	2,4555	2,4366

Найдите константу равновесия для этой реакции и мольную энтальпию диссоциации при средней температуре. Используйте $V = 342,68 \text{ см}^3$.

9.23. Оксид азота (IV) находится в равновесии с его димером при комнатной температуре. Поскольку NO₂ — коричневый газ, а N₂O₄ бесцветен, равновесные количества можно изучать или спектроскопически, или контролируя давление. Для двух температур были получены следующие данные:

	$p(\text{NO}_2), \text{мм рт. ст.}$	$p(\text{N}_2\text{O}_4), \text{мм рт. ст.}$
298 K	46	23
305 K	68	30

Рассчитайте константу равновесия для реакции, стандартную мольную функцию Гиббса и энтропию димеризации при 298 K.

9.24. При пропускании света через ячейку длиной l , содержащую поглощающий газ при давлении p , поглощение пропорционально pl . Покажите, что если в ячейке устанавливается равновесие $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, причем NO₂ является поглощающим веществом, и если используются две ячейки с длинами l_1 и l_2 и давления, необходимые для получения одинакового поглощения, равны соответственно p_1 и p_2 , то константа равновесия дается формулой

$$K = (r^2 p_1 - p_2)^2 / r (r - 1) (p_2 - r p_1), \quad r = l_1 / l_2.$$

Были получены следующие данные [Nordstrum R. J., Chan W. H., J. phys. Chem., 80, 847, (1976)]:

Поглощение	$p_1, \text{мм рт. ст.}$	$p_2, \text{мм рт. ст.}$
0,05	1,00	5,47
0,10	2,10	12,00
0,15	3,15	18,65

$$l = 395 \text{ мм}, l_2 = 75 \text{ мм}$$

Найдите константу равновесия для этой реакции.

9.25. При нормальных температурах BF₃ является катализатором равновесия между ацетальдегидом (этаналь, CH₃CHO) и паральдегидом (тример CH₃CHO). Парциальные давления компонентов реакции $3\text{CH}_3\text{CHO}(\text{газ}) \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{CHO})_3(\text{газ})$ слишком низки для точного определения константы равновесия прямыми измерениями, но эту трудность можно преодолеть, если обеспечить постоянное наличие жидких форм обоих компонентов (Busfield W. K., Lee R. M., Merigold D., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 936). Основываясь на идеальном поведении, покажите, что константа равновесия для тримеризации может быть записана как $K_p = p_{\text{P}}^0 (p_{\text{A}}^0 - p) (p_{\text{A}}^0 - p_{\text{P}}^0)^2 / p_{\text{A}}^0 (p - p_{\text{P}}^0)^3$, где p_{A}^0 и p_{P}^0 — давление насыщенного па-

ра ацетальдегида и паральдегида, а p — общее давление. Определите энтальпию тримеризации в газовой фазе, используя энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп.м}} \approx 25,6$ кДж/моль (ацетальдегид) и 41,5 кДж/моль (паральдегид), а также следующие данные:

$t, ^\circ\text{C}$	20,0	22,0	26,0	28,0	30,0	32,0	34,0	36,0	38,0	40,0
$p, \text{кН/м}^2$	23,9	27,3	36,5	42,6	49,9	56,9	65,1	74,3	85,0	96,2

9.26. Энтальпия и энтропия тримеризации ацетальдегида в газовой фазе равна соответственно $-133,5$ кДж/моль и $-457,5$ Дж/(К·моль) (см. предыдущую задачу). Из приведенных энтальпий испарения и точек кипения (294 К для ацетальдегида и 398 К для паральдегида) найдите величины энтальпии и энтропии тримеризации в жидкой фазе. Каково отношение констант равновесия для тримеризации в газовой и жидкой фазах при 25°C ? Используйте выражение $\ln(p, \text{кН/м}^2) = \text{const} - \Delta H_{\text{исп.м}}/RT$ с $\text{const}(A) = 15,1$ и $\text{const}(B) = 17,2$.

9.27. Выше 10°C в безводных условиях реакция между NH_3 и SO_2 дает желтое твердое вещество состава $n\text{NH}_3\text{SO}_2$, но неизвестного строения. Было измерено давление паров SO_2 и NH_3 над этим твердым веществом при некоторых температурах [Landreth R., de Pena R. G., Heicklen J., J. phys. Chem., 78, 1378 (1974)].

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{мм рт. ст.}$				
15,0	$\begin{cases} p(\text{SO}_2) \\ p(\text{NH}_3) \end{cases}$	8,0 9,0	15 5,5	22 3,3	35 2,5
24,5	$\begin{cases} p(\text{SO}_2) \\ p(\text{NH}_3) \end{cases}$	5,5 22	7,0 18	14 9,0	30 5,0
35,0	$\begin{cases} p(\text{SO}_2) \\ p(\text{NH}_3) \end{cases}$	5,0 40	12 14	30 8,0	65 3,0

Каково значение n для твердого вещества? Найдите ΔH° и ΔS° для этой реакции.

9.28. В гл. 6 мы видели, что если преобладает часть вандерваальсова взаимодействия, соответствующая силам притяжения, то летучесть газа связана с давлением соотношением $f(p) = \text{rexp}(-ap/R, T_r)$. Сначала покажите, что $(\partial \ln K/\partial p)_T = -(\partial \ln K_\gamma/\partial p)_T$. Затем найдите выражение для зависимости давления от K_p , т. е. для первого из этих двух коэффициентов, в случае реакции $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ и оцените ее значение при 25°C и 500 атм. Насколько изменится K_p , когда давление увеличится на 50 атм?

9.29. Мы также видели, что ΔG соответствует максимальному количеству работы, отличающейся от pV , которую можно получить от системы. В электрохимической ячейке эту работу можно получить в виде электричества; это мы рассмотрим в гл. 12. Но и сейчас мы располагаем достаточной информацией, чтобы оценить, сколько электрической работы можно получить от ячейки в зависимости от типа идущей в ней реакции. Предположим, что в ячейке имеются медный и цинковый электроды и происходит реакция $\text{Zn} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}$. Какое максимальное количество электрической работы можно получить при израсходовании 1 моля цинка при 25°C ? Каково максимальное количество теплоты? Почему эти две цифры отличаются?

9.30. Допустим, что можно спроектировать электрохимическую ячейку, в которой уголь непосредственно превращается в электрическую работу; какое количество работы можно получить при сгорании 100 кг угля (если рассматривать его как графит)? Какое максимальное количество работы можно получить, если уголь сгорит и тепловая энергия превратится в работу в установке, функционирующей между 150°C (горячий источник) и 30°C (холодный приемник)?

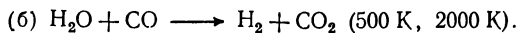
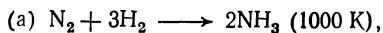
9.31. В следующих нескольких задачах более подробно рассмотрена температурная зависимость функции Гиббса для реакций и, следовательно, температурная зависимость констант равновесия реакций. Сначала мы рассмотрим способ по-

лучения точных выражений для G при разных температурах. Энтропию и энтальпию при температуре T_2 можно связать с их значениями при T_1 , если известна температурная зависимость теплоемкости. Выразите $\Delta G(T_2)$ для реакции через $\Delta G(T_1)$ и параметры a, b, c в выражении $C_{p,m} = a + bT + c/T^2$.

9.32. Используйте данные по теплоемкости из табл. 4.3, чтобы определить ΔG_m° (372 К) для синтеза воды, приняв ΔG_m° (298 К) = -237,191 кДж/моль и ΔH_m° (298 К) = -241,82 кДж/моль.

9.33. Мы видели, что функция свободной энергии $F_0(T) = [G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0 \text{ К})]/T$ или $F_{298}(T) = [G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298 \text{ К})]/T$ полезна для обсуждения равновесий при разных температурах, так как она мало изменяется с температурой. Один из методов ее определения описан в задаче 5.37. Здесь мы рассмотрим пути ее применения. В качестве первого шага покажите, как связать энтропию вещества $S^\circ(T)$ с $F_0(T)$ и разностью энтальпий $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0 \text{ К})$.

9.34. Функции свободной энергии F_0 и F_{298} приведены в табл. 9.2. Используйте данную информацию, чтобы рассчитать ΔG_m° для следующих реакций при указанных температурах:



9.35. Найдите константы равновесия для реакций, приведенных в предыдущей задаче.

9.36. Наконец, свяжите оба метода получения температурной зависимости констант равновесий. Выразите $F_{298}(T)$ через ее величину при 298 К и параметры a, b, c в выражении для теплоемкости.

10 Равновесия. Общие положения

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Вывести *правило фаз* [уравнение (10.1.1)].
2. Определить термин *фаза* (стр. 312).
3. Определить термин *компонент* (стр. 313).
4. Применить правило фаз к однокомпонентным системам (стр. 316).
5. Использовать правило фаз для интерпретации *диаграмм состав жидкости — состав пара* (стр. 318).
6. Построить и интерпретировать *фазовые диаграммы жидкость — жидкость* (стр. 319).
7. Описать дистилляцию частично смешивающихся жидкостей (стр. 322).
8. Построить и интерпретировать *фазовые диаграммы жидкость — твердое вещество* (стр. 324) и определить термин *эвтектика* (стр. 326).
9. Интерпретировать фазовые диаграммы, в которых компоненты принимают участие в реакции (стр. 328), и определить термины *фазовая реакция* и *перитектическая реакция* (стр. 331).
10. Описать принципы и применение *зонной очистки* и *зонного выравнивания концентрации* (стр. 332—335).
11. Построить трехкомпонентные фазовые диаграммы, используя треугольные координаты (стр. 335).
12. Интерпретировать фазовые диаграммы в треугольных координатах для трех частично смешивающихся жидкостей и для растворов двух солей (стр. 337).

Введение

В этой главе будет дан систематический метод рассмотрения изменений, которые претерпевают смеси при нагревании и охлаждении, а также при изменении их состава. Эта схема позволяет с одного взгляда определить, смешиваются ли друг с другом два или три вещества, может ли существовать специфическая ситуация за пределами рассматриваемого интервала условий и нужно ли приводить систему к определенным давлению, температуре и составу, чтобы смогло установиться равновесие. Мы рассмотрим

эти вопросы, развивая метод фазовых диаграмм, введенных в гл. 8, и начнем с вывода *правила фаз*. Этот простой особый метод анализа, которым мы обязаны Гиббсу*, вероятно, представляет собой наиболее изящный результат всей химической термодинамики.

10.1. Правило фаз

Мы уже встречались с особым случаем правила фаз. В разд. 7.3 мы видели, что число степеней свободы, или вариантность F , однокомпонентной системы дается формулой $F=3-P$, где P — число фаз в равновесии. Если в системе имеется только одна фаза, то результат $F=2$ означает, что температуру и давление можно изменять независимо. Если две фазы находятся в равновесии, так что $F=1$, то независимой является только одна переменная и давление пара определяется температурой.

Вывод правила фаз для однокомпонентной системы [см. формулу (7.3.1)] был основан на том, что химические потенциалы фаз в равновесии должны быть равными, и поэтому выражение типа $\mu(\text{ж.}; p, T) = \mu(\text{газ}; p, T)$ равнозначно уравнениям, связывающим давление и температуру. Когда существует одно такое уравнение, p фиксируется температурой, и поэтому число степеней свободы уменьшается от 2 до 1. Когда имеются два таких уравнения (в случае равновесия трех фаз), пара одновременно определенных уравнений могут удовлетворить только строго определенные значения температуры и давления, и вариантность падает до нуля. Теперь же аргументацию мы применим к системе из C компонентов и P фаз.

Вначале предположим, что можно пренебречь всеми мешающими обстоятельствами. Сколько переменных тогда имеется? Мы считаем — две: давление и температура (в менее традиционной химии это число увеличивается до 3 или больше, если нас интересуют эффекты магнитного или гравитационного поля). Состав каждой фазы можно определить, если известно количество каждого компонента. Но вовсе не обязательно точно определять общую массу фазы; необходимо строго определить лишь мольную долю каждого компонента. Поскольку $x_1+x_2+\dots+x_C=1$, одна из мольных долей будет фиксирована, если все другие точно определены,

* Дж. Уиллард Гиббс большую часть времени работал в Йеле, и, наряду с другими его заслугами, его можно назвать основателем химической термодинамики. Прежде чем сделать свои выводы, он размышлял в течение многих лет, а затем публиковал их четко сформулированными в статьях в мало известном журнале («The Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences»). Ему были нужны интерпретаторы, пока его работа не получила признания и не была применена к промышленным процессам. На основании этого можно судить, что Гиббс имел застенчивый характер, не обладал практическим складом ума, хотя в мемуарах записано, что он писал и ставил собственные пьесы.

и поэтому состав фазы точно известен, если точно известны $C-1$ мольных долей. Имеется P фаз, поэтому общее число переменных состава равно $P(C-1)$.

С этой точки зрения общее число переменных, которыми мы располагаем, равно $P(C-1)+2$. Наличие равновесия между фазами уменьшает свободу произвольного варьирования переменных, и теперь мы должны учесть накладываемые этим ограничения.

Пусть химический потенциал одного из реагентов будет μ_i . При равновесии химический потенциал вещества должен быть одинаковым в каждой фазе (доводы в пользу этого приведены на стр. 195). Если имеется P фаз, то при равновесии

$$\mu_i (\text{фаза 1}) = \mu_i (\text{фаза 2}) = \dots = \mu_i (\text{фаза } P).$$

Таким образом, компонент i должен удовлетворять $P-1$ равенствам. Имеется C компонентов, поэтому общее число уравнений, которые должны соблюдаться, равно $C(P-1)$.

Каждое уравнение уменьшает свободу изменения одной из $P(C-1)+2$ переменных. Следовательно, общее число степеней свободы равно

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1)$$

или

$$F = C - P + 2. \quad (10.1.1)$$

Это и есть знаменитое *правило фаз*.

Когда применяется правило фаз, нужно обратить особое внимание на смысл терминов «компонент» и «фаза».

Что подразумевается под «фазой»? Формально фазу определяют как *состояние материи, которое повсюду однородно не только по химическому составу, но и по физическому состоянию* (формулировка Гиббса).

Такое определение соответствует общепринятой точке зрения относительно смысла этого термина. Оно означает, что газ или смесь газов — одна фаза, кристалл — одна фаза, и смесь двух полностью смешивающихся жидкостей тоже одна фаза. Лед — это одна фаза, несмотря на то что его можно разбить на небольшие фрагменты. Месиво из льда и воды — двухфазная система, несмотря на то что провести границу между двумя фазами нелегко.

Дисперсия одного металла в другом — двухфазная система, если металлы не смешиваются, но это однофазная система, когда металлы растворимы друг в друге. Этот пример показывает, что не всегда легко решить, содержит система одну фазу или две. Раствор твердого А в твердом В однороден на молекулярном уровне; это означает, что атомы А окружены молекулами как А, так и В, и любой маленький кусочек, отколотый от большого образца, имеет такой же состав, как и весь образец. Дисперсия однородна

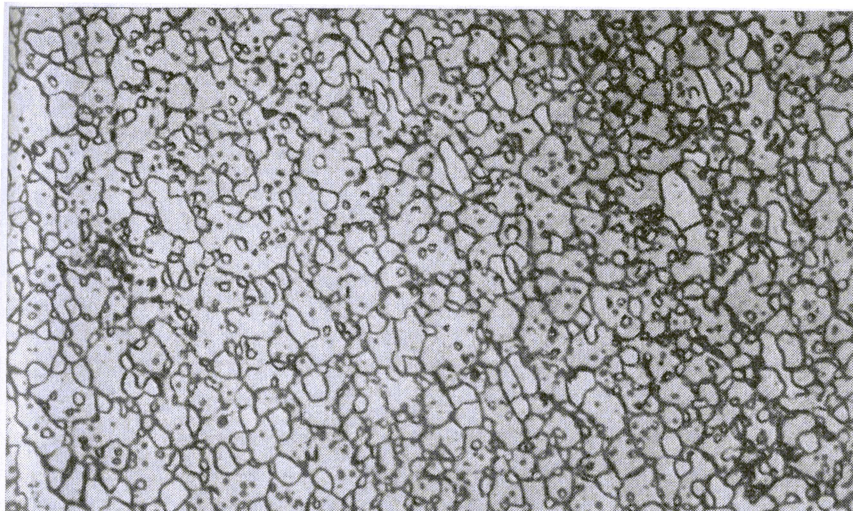


Рис. 10.1. Фотомикрография сверхпластичного никель-хромового сплава (Hayden H. W., Gibson R. C., Brophy J. H., Scientific American, March 1969).

только в макроскопической шкале, так как строгое исследование показывает, что она состоит из зернышек и капелек одного компонента в материнской массе другого. Отколотый кусочек размером в несколько молекул случайно мог бы целиком состоять из зернышек чистого А, что не соответствовало бы составу целого образца (рис. 10.1).

Ситуация хуже, когда рассматриваются очень тонкие жидкостные дисперсии, так как давление пара зависит от размера капель. Что в этом случае составляет фазу? Кроме того, что составляет фазу в гравитационном поле? К счастью, нам не нужно анализировать эти сложные проблемы, но мы должны сознавать, что существуют случаи, когда по неудачному стечению обстоятельств необходимо применять правило фаз к одной из таких неясных систем.

Что подразумевается под «компонентом»? Число компонентов — это минимальное число веществ, необходимое для определения состава системы.

Такое определение легко применить, когда вещества не реагируют друг с другом, так как в этом случае можно точно определить их число. Например, чистая вода является однокомпонентной системой, а смесь воды и этанола — двухкомпонентной.

Ситуация лишь немного усложняется, когда химическая реакция приводит к равновесию между веществами в системе. Если происходит некоторая реакция $A+B \rightleftharpoons C+D$, то концентрации А,

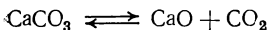
В, С и D не являются независимыми, когда система находится в равновесии. При равновесии функция Гиббса $A+B$ (для реакции $A+B \rightleftharpoons C+D$) равна функции Гиббса $C+D$. Следовательно, должно быть справедливым другое уравнение вида

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D.$$

Это указывает на ограничение свободы, и поэтому вариантность системы уменьшается на 1 или на R , если имеется R равновесных реакций.

Теперь можно начать продвижение в другую неясную область правила фаз; мы должны решить, действительно ли вещества связаны равновесием: возможности существования равновесия вовсе не достаточно. При нормальных условиях система, состоящая из водорода, кислорода и паров воды, является трехкомпонентной, несмотря на то что в более жестких условиях эти три вещества могут находиться в равновесии. Вопрос о том, нужно ли принимать во внимание равновесие, зависит от выбора шкалы времени и от общих соображений.

Примером системы, для которой важно различие между числом веществ и числом компонентов, служит система, содержащая CaCO_3 , CaO и CO_2 . Равновесие



описывается константой равновесия

$$K = \{[p(\text{CO}_2), \text{атм}] a(\text{CaO})/a(\text{CaCO}_3)\}_e = \{p(\text{CO}_2), \text{атм}\}_e$$

(так как активности твердых веществ равны единице). Это равновесие устанавливается быстро, и поэтому число компонентов равно двум, несмотря на то что число веществ равно трем. Практическое значение этого вывода состоит в том, что произвольная смесь CaCO_3 , CaO и CO_2 будет реагировать до тех пор, пока давление двуокиси углерода не будет равным K атм. Мы вольны смешать любые произвольные количества этих трех веществ, однако равновесие установится таким образом, что давление газа будет оставаться постоянным.

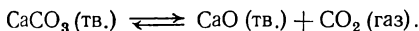
Иногда мы могли бы быть слишком осторожными в выборе числа компонентов, однако выражение $C=S-R$, где S — число веществ, помогает решить этот вопрос. Допустим, что нас интересует вопрос о том, что в двухкомпонентной системе вода — этанол может образоваться третье вещество — слабо связанный димер воды и этанола. Должны ли мы называть систему трехкомпонентной? Мы должны установить, что эти три вещества — вода, этанол и димер — находятся в равновесии. Тогда, несмотря на то что $S=3$, имеем $R=1$, и поэтому $C=2$. Этот самокорректирующий механизм устраняет любую неясность, связанную с числом компонентов.

Имеются еще два вида ограничений. Первый связан с ионными растворами. Например: сколько компонентов содержится в системе NaCl — вода? Один ответ — два: соль и вода. Другой ответ — три: катион, анион и вода. Кажется, что первый ответ верен, но в чем ошибочность второго? В нем не учитывается еще одно условие — *электрической нейтральности*: раствор не может иметь заряда. Поэтому число ионов Na^+ должно быть равно числу ионов Cl^- . Это накладывает ограничение на состав, и, следовательно, три типа частиц образуют только два компонента.

Второй вид ограничений связан с рассмотрением *начального условия*. Предположим, что образец CaCO_3 в системе, пустой в других отношениях, нагревается до установления равновесия. Давление CO_2 повышается до K атм, а CaCO_3 распадается на смесь CaCO_3 и CaO . Мы должны уметь выразить состав каждой фазы через названные вещества, а это возможно только при строгом определении по крайней мере двух из них. Следовательно, $S=3$, но $C=2$. В отличие от этого для реакции $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ $C=1$, так как обе фазы имеют состав « NH_4Cl ».

Пример. 5 г карбоната кальция помещено в пустой контейнер емкостью 100 см³ и нагрето при 800 °С до установления равновесия. Каково конечное состояние системы? Каким будет конечное состояние, если первоначально было взято 10 г вещества? Каким было бы состояние, если бы на поршень, помещенный в контейнер, действовало давление 1 атм?

Метод. Происходит реакция



Константу равновесия $K_p = p$ можно рассчитать на основании функции Гиббса (стр. 282) по уравнению $RT \ln K_p = -\Delta G_m^\circ$. Степень протекания реакции (стр. 292) можно выразить через константу равновесия и установленное количество компонентов.

Ответ. $\Delta G_m^\circ = (-604,2 \text{ кДж/моль}) + (-394,4 \text{ кДж/моль}) -$
 $- (-1128 \text{ кДж/моль}) = 130,2 \text{ кДж/моль}.$

Поэтому

$$K = \exp \left\{ - (130,2 \text{ кДж/моль}) / [8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] (1073 \text{ К}) \right\} =$$

$$= \exp (-14,6) = 4,6 \cdot 10^{-7}.$$

Следовательно, давление, оказываемое CO_2 , равно $4,6 \cdot 10^{-7}$ атм безотносительно к количеству добавленного карбоната. Если внешнее давление превышает эту величину, то весь образец переходит обратно в карбонат. Если n — количество первоначально взятого карбоната, а ξ_e — степень протекания реакции при равновесии, то равновесные количества CO_2 , CaO и CaCO_3 составляют соответственно $n\xi_e$, $n\xi_e$ и $(1-\xi_e)n$. Поскольку при равновесии давление CO_2 равно $4,6 \times 10^{-7}$ атм, его количество составляет $n\xi_e = pV/RT$, и поэтому в данном случае $n\xi_e = (4,6 \cdot 10^{-7} \text{ атм}) \times (100 \text{ см}^3) / [0,082 \text{ атм} \cdot \text{дм}^3 / (\text{К} \cdot \text{моль})] \times (1073 \text{ К}) = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль}.$

Поскольку ОММ CaCO_3 равна 100,1, для 5-граммового образца $n=0,05$ моль, а для 10-граммового образца $n=0,10$ моль. Следовательно, количества CaCO_3 , CaO и CO_2 равны соответственно 0,05, $5,2 \cdot 10^{-10}$ и $5,2 \cdot 10^{-10}$ моль, когда перво-

начально взято 5 г, и $0,10$, $5,2 \cdot 10^{-10}$ и $5,2 \cdot 10^{-10}$ моль, когда взято 10 г. Как уже отмечалось, если поршень оказывает давление 1 атм, то образец будет переходить обратно в чистый CaCO_3 (т. е. поршень будет давить на твердое вещество). *Комментарий.* Мы видим, что количества всех трех веществ зависят только от количества первоначально взятого карбоната, но система в строгом смысле содержит лишь два компонента.

10.2. Однокомпонентные системы

Однокомпонентные системы подробно обсуждались в гл. 7; здесь же мы просуммируем данные с учетом правила фаз.

Поскольку $C=1$, вариантность однокомпонентной системы равна $3-P$. Когда имеется лишь одна фаза, $F=2$, и p и T могут изменяться независимо. Поэтому единственную фазу можно представить площадью на p, T -графике.

Если в равновесии находятся *две фазы*, то $F=1$; это означает, что мы не можем распоряжаться давлением, когда устанавливаем какую-то температуру. Альтернативно можно установить определенное давление, но при этом жидкость и пар (или твердое вещество и жидкость) придут в равновесие при единственной определенной температуре. Поэтому точка кипения (или любая другая точка перехода) достигается при определенной (и строго определенной) температуре для данного давления.

Если в равновесии находятся *три фазы* (твердая, жидкая и пар или твердая, твердая и жидкая), то $F=0$, и поэтому достичь этого особого условия можно лишь при определенных температуре и давлении, что является собственным свойством системы, которым мы не можем распоряжаться.

Если в равновесии находятся *четыре фазы...*, но четыре фазы не могут находиться в равновесии в однокомпонентной системе, так как F не может быть отрицательной.

Все это абстрактно. Теперь обратимся к фазовой диаграмме для воды, приведенной на рис. 10.2. Рассмотрим, что происходит, когда система в точке *a* охлаждается при постоянном давлении (1 атм). Система остается целиком газообразной, пока температура не достигнет *b*, где появляется жидкость. Система переходит в двухфазную область, где при определенной температуре (и фиксированном давлении) обе фазы сосуществуют. Если температура опускается ниже *b* до *c*, то система прямо движется в однофазную жидкую область. Поршень теперь покоится на поверхности жидкости, и пар отсутствует. Температура и давление могут «блуждать» вокруг точки *c*, не нарушая стабильности этой единственной фазы, и только в точке *d*, когда появляются кусочки льда, степень свободы снова падает до единицы.

Построение фазовой диаграммы в принципе несложно. На систему действует постоянное давление и отмечается температура фазового перехода. Обнаружение фазового перехода не всегда так

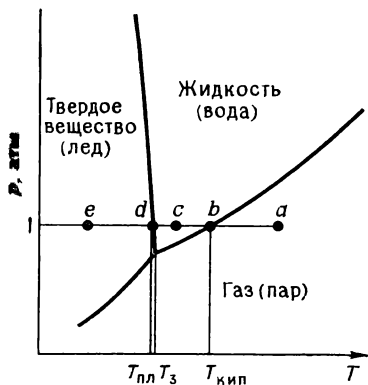


Рис. 10.2. Фазовая диаграмма для воды.

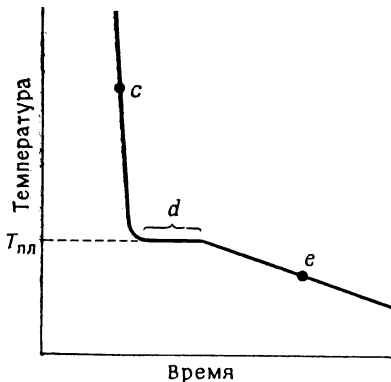


Рис. 10.3. Кривая охлаждения по изобаре cde на рис. 10.2.

просто, как при кипячении воды в чайнике, и для этой цели разработаны специальные методы. Важным методом является *термический анализ*, в котором измеряется изменение энтальпии во время переходов первого порядка. В этом методе образец охлаждают и регистрируют его температуру как функцию времени. При фазовом переходе первого порядка выделяется теплота, и поэтому скорость охлаждения замедляется. На самом деле, правило фаз показывает, что охлаждение должно совершенно прекратиться, пока не завершится переход. Это обусловлено тем, что при фиксированном давлении температура может иметь лишь единственное значение, если из двух фаз присутствуют обе. Поэтому кривая охлаждения по изобаре cde (рис. 10.2) имеет вид, показанный на рис. 10.3. Хорошо видна температура перехода, которую можно использовать для нанесения точки d на рис. 10.2. Этот метод особенно полезен для переходов твердое вещество — твердое вещество, где простые визуальные наблюдения неадекватны, а также для изучения бинарных систем.

10.3. Двухкомпонентные системы

В первой части этого раздела данные гл. 8 рассмотрены с учетом правила фаз.

Если имеются два компонента, то $F=4-P$. Для простоты можно условиться поддерживать давление постоянным (1 атм), и, следовательно, одну из степеней свободы можно отбросить. Тогда $F'=3-P$ (F' обозначает, что отбрасывается одна степень свободы, F'' — две степени свободы). Максимальное число степеней свободы имеется при $P=1$, так как в этом случае $F'=2$. Одной из них

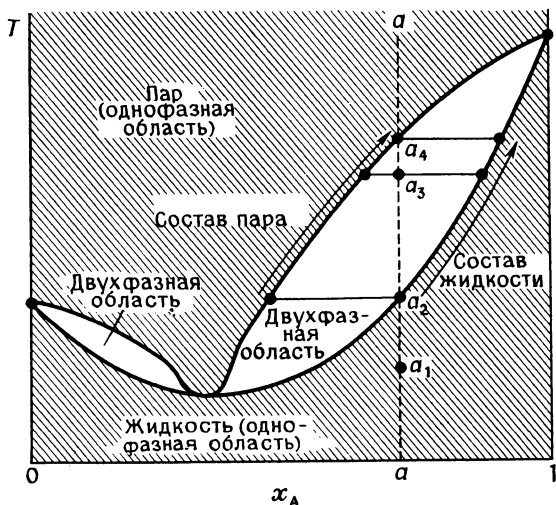


Рис. 10.4. Типичная диаграмма температура — состав для двухкомпонентной смеси жидкостей, образующих низкоккипящий азеотроп.

является температура, а другой — состав (мольная доля вещества).

Как интерпретировать диаграмму состав жидкости — состав пара. Типичная диаграмма для полностью смешивающихся жидкостей воспроизведена на рис. 10.4; на ней приведен случай низкоккипящего азеотропа. На диаграмме отмечены «однофазная» и «двухфазная» области. Первая область бивариантна ($F'=2$, давление берется постоянным), а последняя — моновариантна ($F'=1$). Если рассматривать систему с фиксированным составом (т. е. систему, которая описывается рядом точек на линии $a-a'$), то нужно отбросить еще одну степень свободы. По сути дела, это означает, что однофазная область моновариантна ($F''=1$), а двухфазная — инвариантна ($F''=0$). Линия постоянного общего состава называется *изоплетой* (от греческого «одинаковое относительное содержание»). Для того чтобы выяснить, какое практическое значение имеют сделанные замечания, рассмотрим, что произойдет при нагревании образца состава a .

Вначале в точке a_1 весь образец является жидкостью, и, поскольку оба компонента смешиваются, имеется только одна фаза, т. е. $F''=1$. Эта фаза остается стабильной, если температура произвольно изменяется в пределах однофазной области. Когда температура поднимется до a_2 , паровая фаза будет существовать в равновесии с жидкостью. Теперь $P=2$, и поэтому $F''=0$. Относительные количества пара и жидкости определяются по правилу ры-

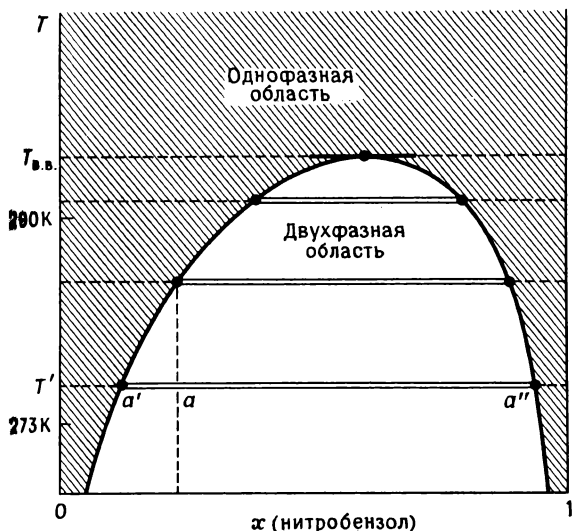


Рис. 10.5. Диаграмма температура — состав для нитробензола и *n*-гексана.

чага (стр. 254): в точке a_2 имеется фактически лишь одна жидкость, в a_3 пара в три раза больше, чем жидкости, а в a_4 весь образец фактически представляет собой пар. Когда температура поднимется выше a_4 , имеется только одна фаза, и поэтому снова $F''=1$.

Как интерпретировать фазовые диаграммы жидкость — жидкость. Здесь мы рассмотрим бинарные смеси ($C=2$) при таких температурах и давлениях, когда пар отсутствует. В частности, рассмотрим пары жидкостей, которые только *частично смешиваются*, т. е. они не смешиваются во всех пропорциях при всех температурах.

Так как $C=2$, то $F=4-P$. Когда давление ограничивается 1 атм, вариантность падает до $F'=3-P$. В условиях, при которых две жидкости смешиваются полностью, имеется только одна фаза, и поэтому $F'=2$, т. е. как температура, так и состав могут изменяться независимо. Когда две жидкости не смешиваются, подобно маслу с водой, $P=2$, и поэтому $F'=1$.

Рассмотрим две частично смешивающиеся жидкости А и В (подходящий пример: *n*-гексан и нитробензол). К образцу чистого *n*-гексана при некоторой температуре T' добавим немного нитробензола. Он полностью растворится, т. е. даст однофазную систему. Добавим больше нитробензола, и система достигнет области, где он больше не растворяется. На этой стадии образец содержит две фазы: главная состоит из *n*-гексана, насыщенного нитробензолом, а другая — из следовых количеств нитробензола, насыщенного *n*-гексаном. На рис. 10.5 появление двух жидких фаз при кон-

центрации a' указано переходом одинарной горизонтальной линии в двойную.

Пример (вопрос 6). Смесь 50 г *n*-гексана и 50 г нитробензола приготовлена при 290 К. Каков состав обеих фаз и каково их соотношение? До какой температуры нужно нагреть смесь, чтобы получить одну фазу?

Метод. Вопрос решается с использованием рис. 10.5 и правила рычага (стр. 254). Необходимо перевести массы компонентов в мольные доли. Относительные молекулярные массы равны 86,2 для *n*-гексана и 123 для нитробензола.

Ответ. n (*n*-гексан) = (50 г)/(86,2 г/моль) = 0,58 моль.

n (нитробензол) = (50 г)/(123 г/моль) = 0,41 моль.

Следовательно, $x_g = 0,59$ и $x_{нб} = 0,41$.

Состав $x_{нб} = 0,41$ соответствует двухфазной области, когда температура равна 290 К, и состав фаз определяется точками пересечения стягивающей линии с кривой. Одна фаза имеет $x_{нб} = 0,37$, а другая $x_{нб} = 0,83$. Количество каждой фазы дается правилом рычага. В данном случае соотношение фаз равно $0,03/0,20 = 0,15/1,0$. Однофазная область достигается при нагревании образца до 292 К. *Комментарий.* Поскольку фазовая диаграмма построена на основе экспериментальных данных, эти выводы «точные». Они могли бы измениться, если бы на систему действовало другое давление.

Если добавить еще больше нитробензола, то *n*-гексан переходит из слоя, богатого *n*-гексаном, в слой, богатый нитробензолом. Это означает, что относительное количество богатой нитробензолом фазы растет за счет другой фазы. Достигается точка, где нитробензола так много, что он может действовать как растворитель для всего имеющегося *n*-гексана, и поэтому система снова становится однофазной. На рис. 10.5 это показано слиянием двух линий при концентрации a'' . Дальнейшее добавление нитробензола приводит просто к разбавлению раствора, и он остается однофазным (причем содержание нитробензола продолжает увеличиваться) до тех пор, пока при фактически бесконечном содержании нитробензола он не становится по существу чистым нитробензолом.

Изменение температуры влияет на концентрации, при которых происходит разделение фаз. В приведенном примере при повышении температуры смешиваемость двух компонентов возрастает. Разделение фаз не происходит, пока в *n*-гексане не будет более высокая концентрация нитробензола, и для поглощения всего *n*-гексана нужно меньше нитробензола. Поэтому двухфазная область менее обширна, и это иллюстрируется линиями на рисунке при более высоких температурах. При наличии достаточно полных экспериментальных данных, полученных при разных температурах, можно построить линию, огибающую двухфазную область (рис. 10.5).

Выше определенной температуры, называемой *температурой взаиморастворения* (consolute temperature), разделение фаз не происходит ни при каких концентрациях. Поскольку она является верхней предельной температурой, при которой могут существовать две фазы, мы назовем ее в данном случае *верхней температурой взаиморастворения* или *критической температурой растворения* и обозначим $T_{в. в.}$

Может показаться совершенно естественным, что существует верхняя температура взаиморастворения, при которой более интенсивное молекулярное движение преобладает над тенденцией молекул собираться вместе в «рой» и поэтому образовывать две фазы; однако в некоторых системах наблюдается *нижняя* темпе-

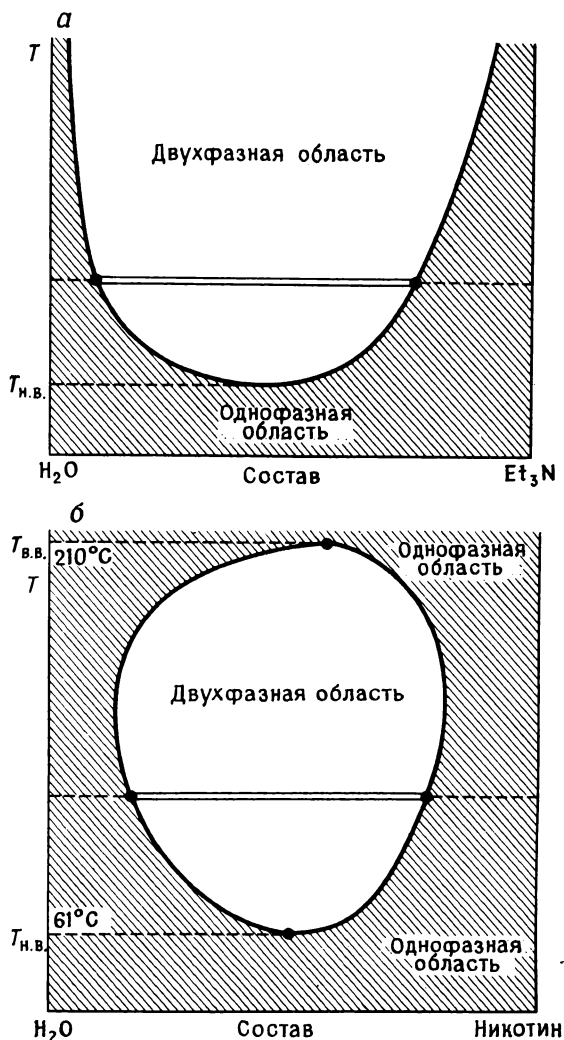


Рис. 10.6. Двухкомпонентные фазовые диаграммы температура — состав.

а — вода и триэтиламин, для которых наблюдается нижняя температура взаиморастворения; *б* — вода и никотин, для которых наблюдаются как верхняя, так и нижняя температуры взаиморастворения.

ратура взаиморастворения, ниже которой они смешиваются в любых пропорциях, а выше которой они могут давать два слоя. Примером служит система вода — триэтиламин (рис. 10.6, *а*). Предполагается, что при низких температурах два типа молекул образуют слабый комплекс, так что растворимость увеличивается. При высоких температурах комплексы разрушаются, и два типа молекул связываются в агрегаты из однородных молекул.

Для некоторых систем наблюдаются как верхняя, так и нижняя температуры взаиморастворения. Это обусловлено тем, что кинетическое движение молекул гомогенизирует смесь точно так же, как в случае жидкостей, условно называемых частично смешивающимися. Наиболее известным примером является система никотин — вода; эти жидкости частично смешиваются при температурах между 61 и 210 °С (рис. 10.6, *б*).

Перегонка частично смешивающихся жидкостей. При кипении однофазной жидкой смеси образуется пар, который в общем имеет другой состав. Отводя и затем конденсируя этот пар, можно получить смесь, которая попадает в двухфазную область. Другими словами, гомогенный раствор можно дистиллировать в виде мутной двухфазной смеси. В данном разделе будет показано, как объяснить и предсказать такое поведение.

Рассмотрим систему, образующую низкокипящий азеотроп. Комбинация частичной смешиваемости с образованием азеотропа встречается очень часто, поскольку оба эти свойства отражают тенденцию обоих типов молекул вести себя по-своему.

Фазовая диаграмма жидкость — пар может быть построена комбинацией рис. 10.4 и 10.5. Это легко сделать, когда азеотроп кипит значительно выше температуры взаиморастворения, так как в этом случае получается диаграмма, приведенная на рис. 10.7, *а*. Перегонка смеси состава *a* приводит к пару состава *b*₁, который при отборе конденсируется в полностью смешивающийся раствор *b*₂. Когда этот дистиллят охлаждается до *b*₃, происходит разделение фаз. (Это относится к первой капле дистиллята. Если перегонку продолжить, то состав остающейся жидкости изменяется, и поэтому состав дистиллята тоже изменяется. В конце, когда весь образец испарится и сконденсируется, состав жидкости будет таким же, как и вначале.)

Несколько более сложная ситуация возникает тогда, когда верхняя температура взаиморастворения отсутствует; в этом случае дистиллят отгоняется еще в виде двухфазной смеси (до тех пор, пока он имеет подходящий состав). Такое поведение показано на рис. 10.7, *б*.

Рассмотрим точку *a*₁ и начнем перегонять гомогенную смесь этого состава. Раствор кипит в точке *a*₂, и пар имеет состав *b*₁. Он отгоняется, и первая капля конденсируется в жидкость того же состава, но при более низкой температуре в точке *b*₂. Эта точка на-

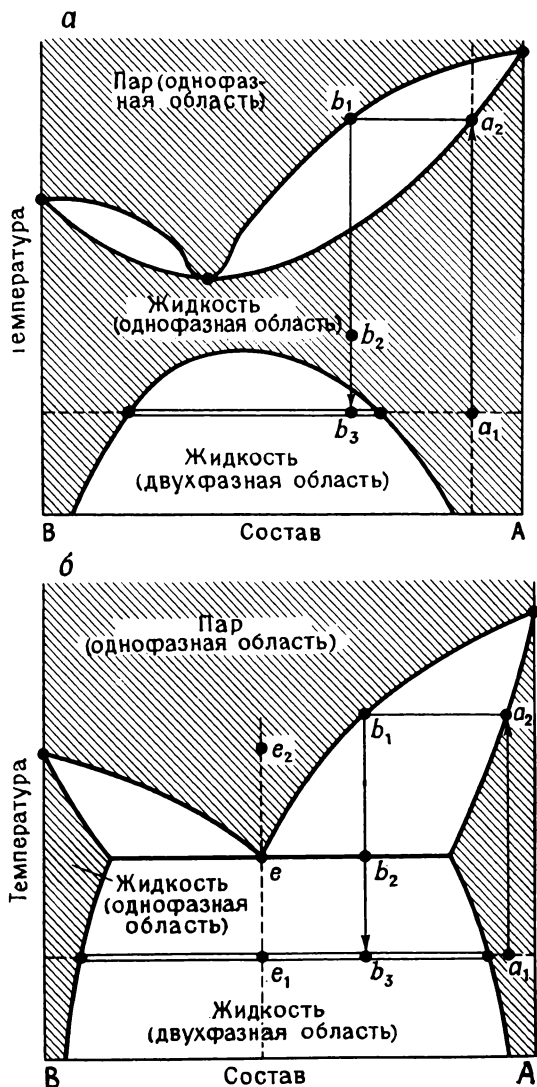


Рис. 10.7. Фазовые диаграммы температура — состав для обсуждения испарения двух частично смешивающихся жидкостей.

ходится в двухфазной области, и поэтому конденсат разделяется на два слоя при температуре конденсатора, а при дальнейшем охлаждении до b_3 сохраняется состав двухфазной области. При любой нужной температуре относительное количество обеих жидких фаз конденсата можно определить, используя правило рычага.

Единственным добавлением к диаграмме является существование точки e , которая соответствует кипящему при постоянной температуре азеотропу системы. Смесь состава e_1 образует два слоя, и они продолжают существовать при изменении соотношения вплоть до точки кипения e . Выделяющийся пар имеет тот же состав, что и жидкость (это азеотроп), и поэтому его конденсация снова дает начальную двухфазную смесь.

В точке e мы имеем двухкомпонентную, трехфазную систему, так как обе жидкие фазы и одна паровая фаза находятся во взаимном равновесии. Следовательно, вариантность $F=2-3+2=1$, а при фиксированном давлении $F'=0$. В этом частном случае система инвариантна: для данного давления двухслойная жидкость может находиться в равновесии с ее паром только при определенных температуре и составе.

Вывод состоит в том, что фазовые диаграммы могут выглядеть сложно, но давать простую информацию. Чтобы их интерпретировать, нужно мыслить *процессами*. Это означает, что нужно вообразить определенную ситуацию и продвигаться по диаграмме так, как мы делали при рассмотрении рис. 10.7, б. Фазы возникают и исчезают, системы кипят и замерзают, относительные количества меняются: считайте, что диаграммы дают реальную информацию. Другое полезное правило: обращайтесь внимание на смысл линий, а не площадей. Значимость этих замечаний мы увидим в следующих нескольких параграфах.

Пример (вопрос 7). Сформулируйте изменения, которые происходят, когда смесь состава $x_B=0,95$ с температурой 298 К кипит и пар конденсируется. Анализ сделайте на основе рис. 10.7, б, приняв, что нижняя линия диаграммы соответствует температуре 298 К, а верхняя — температуре 398 К.

Метод. Число и состав фаз можно определить из диаграммы способом, о котором уже говорилось выше. Соотношение фаз определяется по правилу рычага.

Ответ. Начальная точка находится в однофазной области. При нагревании система кипит при 350 К, образуя пар состава $x_B=0,70$. Если пар не отгонять, то для поддержания кипения требуется дальнейшее нагревание. Жидкость обогащается веществом В, и последняя капля испаряется при 363 К. Следовательно, интервал кипения 350—363 К. Если первичный пар отгонять, то он будет иметь состав $x_B=0,70$ (этот состав будет сохраняться при очень большом количестве первоначального образца, но если образец конечных размеров, то состав пара будет сдвигаться к более высокому значению x_B , в конце концов к $x_B=0,95$). Охлаждение дистиллята соответствует движению вниз по изоплоте $x_B=0,70$. При 345 К, например, жидкая фаза имеет состав $x_B=0,91$, паровая — состав $x_B=0,62$ и относительное содержание равно $0,8/2,1$, или $0,38/1$. При 340 К образец целиком жидкий, он состоит из двух фаз состава $x_B=0,56$ и $0,87$ в соотношении $1,7/1,4$, или $1,2/1$. При дальнейшем охлаждении система остается в двухфазной области и при 298 К имеет состав $0,05$ и $0,97$ с соотношением фаз $2,7/6,5$, или $0,42/1$. Поскольку дальнейший дистиллят кипит выше, общий состав дистиллята становится богаче веществом В. При конденсации последней капли ее фазовый состав такой же, как и в исходной жидкости.

Как интерпретировать фазовые диаграммы жидкость — твердое вещество. Если не учитывать возможности существования твердых

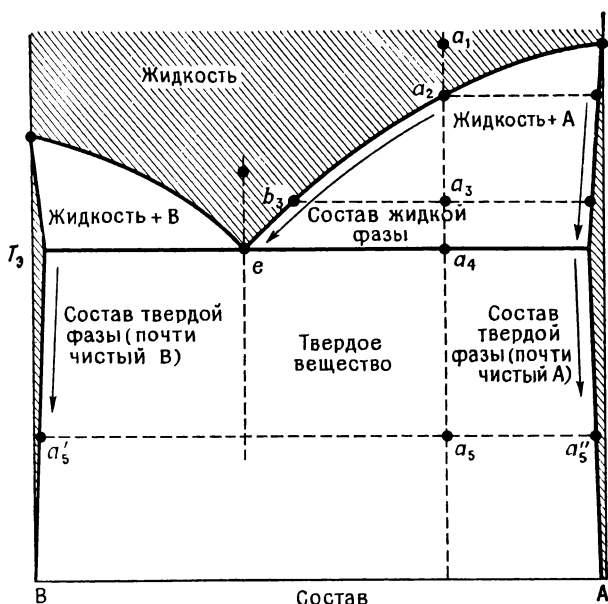


Рис. 10.8. Фазовая диаграмма для двух почти несмешивающихся твердых веществ и соответствующих им жидкостей.

веществ в разных кристаллических формах, то к смесям твердых веществ также применимы диаграммы, относящиеся к частично смешивающимся жидкостям; меняются только индексы.

В качестве примера рассмотрим пару металлов, которые почти не смешиваются вплоть до их точек плавления (например, сурьма и висмут). На рис. 10.8 показано, что происходит при охлаждении жидкой смеси. (Отметьте, что этот рисунок весьма напоминает рис. 10.7, б).

Рассмотрим жидкую смесь состава a в точке a_1 . Когда смесь охлаждается до a_2 , она переходит в двухфазную область, обозначенную «жидкость + А». При этой температуре из раствора начинает выделяться почти чистый твердый А, и поэтому раствор обогащается веществом В. В точке a_2 твердый А и жидкость находятся в равновесии, и правило рычага показывает, что фактически весь образец представляет собой еще жидкость.

При охлаждении до a_3 осаждается дополнительное количество слегка загрязненного А, и количество твердой и жидкой фаз (которые пока находятся в равновесии) определяется правилом рычага: здесь твердого А больше, чем ранее, и всплывшая жидкость состава b_3 богаче веществом В (проследите это по линии «состав жидкости»).

В точке a_4 гораздо меньше жидкости (теперь состава e) и много загрязненного твердого А. Жидкость затвердевает без дальнейшего осаждения А. Начиная с этой температуры, при дальнейшем охлаждении система существует в виде почти чистого твердого А (например, состава a_3'') и почти чистого твердого В (например, состава a_2'). Они фактически не смешиваются в твердом состоянии, и поэтому фазовая диаграмма выглядит, как на рис. 10.7, б, однако нижние «ножки» очень близки к осям «чистый А» и «чистый В».

Одно из предназначений этого примера состоит в том, чтобы показать, как важно рассматривать линии. Общий состав системы остается постоянным (по изоплете $a-a$), но точки, в которых горизонтальные линии пересекают фазовые границы, дают желаемую информацию: *точки по концам стягивающих линий определяют состав каждой фазы, а их расстояния до изоплеты — относительное содержание фазы.*

Смесь состава e играет такую же роль в переходах твердое вещество — жидкость, как и азеотроп в переходах жидкость — пар. Если приготовить жидкую смесь *эвтектического состава* (от греческого «легко плавящийся»), то она затвердевает при наиболее низкой температуре по сравнению со всеми другими составами смеси (или плавится при самой низкой температуре). Эта смесь затвердевает (или плавится) без изменения состава. При охлаждении смесей справа от e осаждается А, а слева от e осаждается В, но только эвтектика замерзает при определенной температуре (которая зависит от давления) без постепенного выделения одного или другого компонента из жидкости.

Для построения фазовых диаграмм очень полезным практическим методом является *термический анализ*, описанный на стр. 317. Рассмотрим скорость охлаждения при составах a и e (рис. 10.9). Жидкость охлаждается без изменения, пока не достигнет a_2 , где начинает появляться чистый А. Затем скорость охлаждения изменяется, так как при постепенном отверждении А освобождается некоторая скрытая энтальпия плавления, которая замедляет охлаждение. При достижении эвтектического состава оставшейся жидкости температура остается постоянной до тех пор, пока весь образец не расплавится. Это обусловлено тем, что, согласно правилу фаз, точка эвтектики — инвариантная точка: здесь два компонента, три фазы в равновесии (жидкость эвтектического состава и две фактически чистые твердые фазы) и давление постоянно, следовательно, $F' = 0$. Таким образом, пока присутствуют три фазы, температура инвариантна, и поэтому охлаждение прекращается, пока не исчезнет жидкая фаза. Появляется *эвтектическая остановка* (рис. 10.9). Если образец имеет эвтектический состав, то охлаждение протекает с приблизительно постоянной скоростью до тех пор, пока не будет достигнута эвтектическая температура, затем наступает длинная эвтектическая остановка, пока весь образец не затверде-

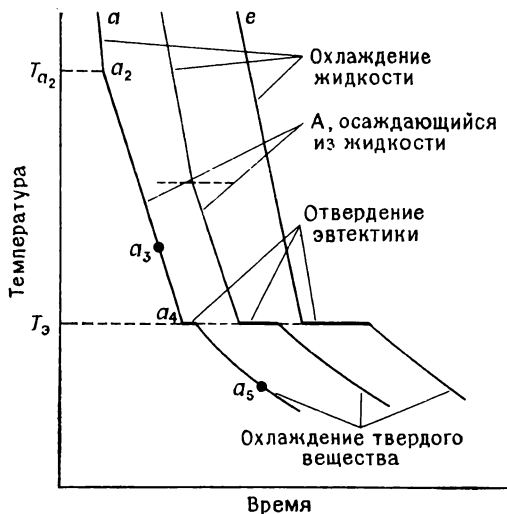


Рис. 10.9. Кривая охлаждения для смеси двух жидкостей. Метки a и e относятся к изоплетам на рис. 10.8.

ет. Когда образец станет твердым, охлаждение продолжится.

Наблюдение за ходом кривых охлаждения дает очень ясное указание на структуру фазовой диаграммы. Двухфазная граница жидкость — твердое вещество может быть определена по точкам, где

происходит изменение скорости охлаждения, а из положения эвтектической остановки можно определить эвтектическую температуру T_3 . Образец, дающий самую длинную эвтектическую остановку, соответствует эвтектическому составу.

Эвтектические смеси имеют ряд важных практических применений, и их изучение существенно для понимания образования и свойств сплавов. Одной из технологически важных эвтектических смесей является припой. Эвтектика состоит из 67% по весу олова и 33% свинца; она плавится при 183°C и используется в электрическом паянии. У паяльщиков припой имеет состав 70% олова и 30% свинца, и, хотя он плавится выше эвтектической температуры, он обладает высококачественными характеристиками при заделке швов.

Другая интересная эвтектика — смесь соль — вода. Обычная соль в воде имеет фазовую диаграмму, аналогичную приведенной на рис. 10.8, но точка плавления чистой соли находится при очень высокой температуре. Эвтектика состоит из 23,3% по весу соли, она плавится при $-21,1^\circ\text{C}$. Можно упомянуть два применения этой эвтектики. Если соль добавить в лед в *изотермических условиях* (например, рассыпать соль на обледенелой дороге), то система будет плавиться при температуре выше $-21,2^\circ\text{C}$, когда будет достигнут эвтектический состав. Если соль добавить в лед в *адиабатических условиях* (например, в лед, находящийся в вакуумной колбе), то лед расплавится, но при этом от оставшейся смеси будет отбираться тепло. Температура понизится и, если добавлено достаточное количество соли, произойдет охлаждение до эвтектической температуры.

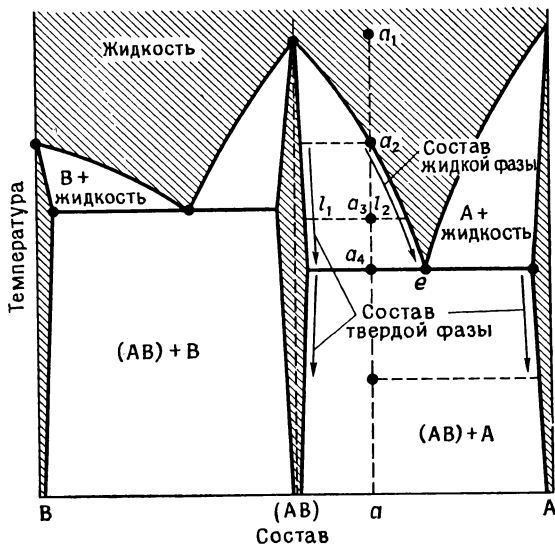


Рис. 10.10. Фазовая диаграмма для системы, в которой А и В реагируют с образованием соединения АВ.

Как учесть реакции. Иногда встречается ситуация, когда смесь А и В реагирует с образованием соединения, например АВ. Примером такой системы является смесь анилина и фенола. При равновесии это двухкомпонентная система, так как количество третьего вещества (АВ) определяется имеющимся количеством А и В и соответствующей константой равновесия.

Рассмотрим эквимольную смесь А и В и предположим, что в этом случае равновесие сильно сдвинуто в сторону АВ, так что при данной концентрации мы имеем чистое соединение АВ. (Необходимо подчеркнуть, что мы на самом деле подразумеваем соединение, а не смесь точно эквимолекулярного состава.) Нагревая смесь А и В, мы получим жидкость АВ. Охлаждение такой жидкости приведет к затвердеванию при точке плавления соединения АВ.

Предположим теперь, что к системе добавлено большее количество А (или уменьшено количество В); в этом случае образуется смесь А и АВ. Возникает ситуация, рассмотренная в последнем разделе, с той лишь разницей, что весь рис. 10.8 должен быть втиснут в интервал составов от чистого А до эквимольной смеси А и В (рис. 10.10). Левая часть этой диаграммы представляет собой другую фазовую диаграмму, напоминающую первую, но в этой области в избытке вещество В.

Интерпретация диаграммы осуществляется обычным путем. Для иллюстрации рассмотрим, что произойдет при охлаждении

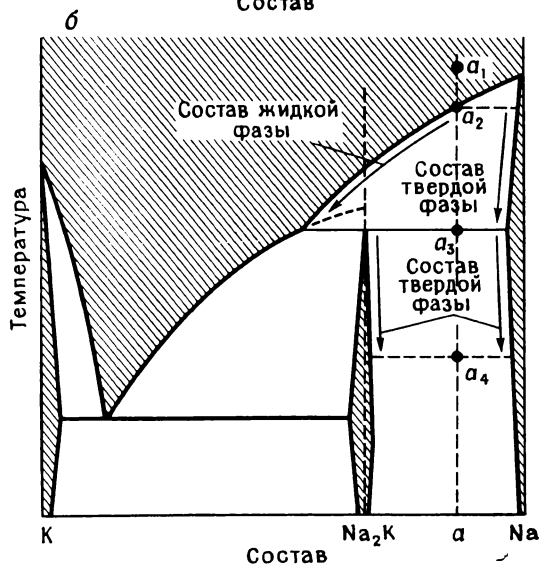
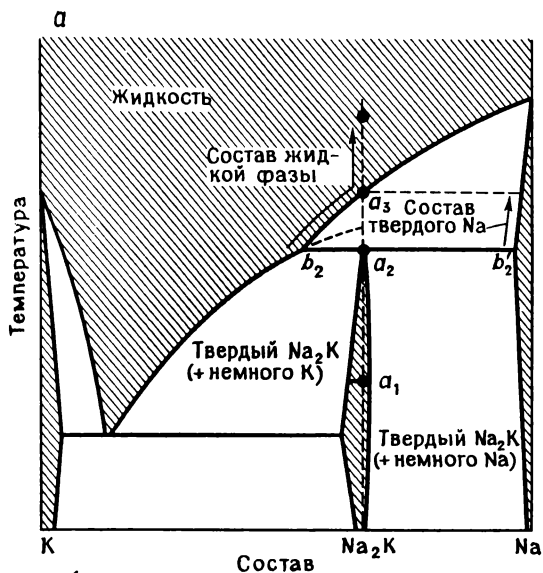


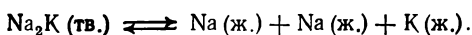
Рис. 10.11. Фазовая диаграмма для системы (Na, K, Na_2K), показывающая incongruentное плавление.

жидкости состава a . Обратим внимание на линии, пересекающие горизонтальные стягивающие линии. Ничего существенного не происходит, пока температура не опустится до a_2 . Тогда появляется некоторое количество соединения АВ; его масса увеличивается при охлаждении жидкости от a_2 до a_4 , при этом жидкость постепенно обогащается веществом А. Относительные количества жидкости и твердого АВ определяют обычным путем по правилу рычага (например, в точке a_3 отношение жидкости к твердому веществу равно $l_1:l_2$). В точке a_4 жидкость имеет эвтектический состав e (в этом случае она является смесью А и АВ), и вся масса жидкости затвердевает без дальнейшего изменения состава. В инвариантной точке e жидкость и две твердые фазы А и АВ находятся в равновесии; ниже эвтектической температуры существуют только две твердые фазы. Во многих случаях твердые вещества плохо смешиваются, и линии насыщенного состава («ножки» на фазовых диаграммах) рисуются далеко слева и справа.

Важной модификацией последнего примера является случай, когда соединение стабильно только в твердой фазе и распадается в жидкости. Фазовая диаграмма для такого случая приведена на рис. 10.11. Типичный пример представляет сплав Na_2K — индивидуальное соединение, образующееся при смешивании металлов натрия и калия в соответствующих пропорциях.

Рассмотрим общий случай a (рис. 10.11, a), который соответствует твердому Na_2K . Поскольку равновесие не полностью сдвинуто в сторону Na_2K , фазовая диаграмма показывает, что в точке a_1 твердое вещество состоит из Na_2K , загрязненного небольшим количеством Na, и Na_2K , загрязненного небольшим количеством K. При нагревании образец плавится в точке a_2 , но, будучи нестабильным, дает жидкую смесь Na и K состава b_2 и (поскольку в жидкости больше K, чем при общем составе a) некоторое количество твердого Na (в точке b'_2). В точке a_2 в равновесии находятся три фазы (твердые Na, Na_2K и жидкость $\text{Na}+\text{K}$), и поэтому $F'=0$. Это означает, что температура остается постоянной до тех пор, пока не исчезнет соединение Na_2K . Тогда вариантность возрастает до $F'=1$, и температура может снова повышаться. При этом состав жидкости сдвигается по направлению к a_3 и соответственно уменьшается количество твердого натрия. Когда температура достигнет a_3 , твердая фаза совсем исчезнет (правило рычага), и с этого момента весь образец будет жидким.

Диаграмма показывает, что, когда Na_2K плавится, он находится в равновесии с жидкостью, которая является не Na_2K , а просто смесью Na и K. Такое поведение обозначают термином *инконгруэнтное плавление*. В «точке плавления» происходит реакция



Это *фазовая реакция*, или *перитектическая реакция*, а соответствующая температура называется *перитектической точкой*. Эта дополнительная терминология отражает поведение системы при охлаждении жидкости, содержащей избыток натрия. Рассмотрим точку a_1 на изоплете a на рис. 10.11, б. В точке a_2 натрий осаждается, и жидкость обогащается К до тех пор, пока не достигнута точка a_3 . В этой точке происходит перитектическая реакция, и охлаждение приостанавливается, пока не исчезнет вся жидкость и не образуется Na_2K (наряду с избытком натрия). В точке a_4 ожидается двухфазная смесь почти чистого Na с почти чистым Na_2K . Но, чтобы достичь этого равновесия, твердый натрий должен прореагировать с некоторым количеством калия из богатой калием жидкости. Эта реакция идет не очень быстро, и поэтому по структуре твердое вещество представляет собой дисперсию мельчайших кристалликов натрия, каждый из которых окружен оболочкой из химического соединения Na_2K . Название «перитектический», которое произошло от греческих слов «вокруг» и «плавление», отражает такое поведение.

Сталь. Хорошим примером бинарной твердой системы является фазовая диаграмма железо — углерод. Современные стали содержат ряд ингредиентов, предназначенных для придания устойчивости против коррозии в разнообразных условиях или устойчивости к нагрузкам. Эти современные сложные стали должны описываться более чем двумя компонентами и поэтому пока останутся за пределами нашего рассмотрения. Однако примитивная сталь, состоящая из железа и его карбидов, дает наглядный пример применения фазовой диаграммы.

Сталь — это в основном железо и редко содержит более нескольких процентов углерода. Поэтому мы обратим внимание лишь на богатый железом конец фазовой диаграммы и не будем рассматривать область, близкую к чистому углероду. Интересующий нас фрагмент фазовой диаграммы приведен на рис. 10.12.

Сначала рассмотрим самую плохую сталь, содержащую около 2% углерода: этому составу соответствует вертикальная линия a . Когда жидкость охлаждается до a_1 , появляется некоторое количество твердого раствора углерода в железе, называемого аустенитом, а жидкость соответственно обогащается углеродом. Когда температура снижается до a_2 , жидкость достигает эвтектического состава e_1 и температура остается постоянной, пока вся жидкость не исчезнет. Образующееся твердое вещество является смесью аустенита и *цементита* (Fe_3C). (Линия для последнего находится далеко справа на диаграмме.) Как только образовалась эта твердая смесь, температура понижается, и в точке a_3 имеется другая эвтектическая остановка (e_2), когда происходит осаждение твердого железа с небольшой примесью углерода. Образующийся материал — это *чугун*. Из фазовой диаграммы можно видеть, что сци-

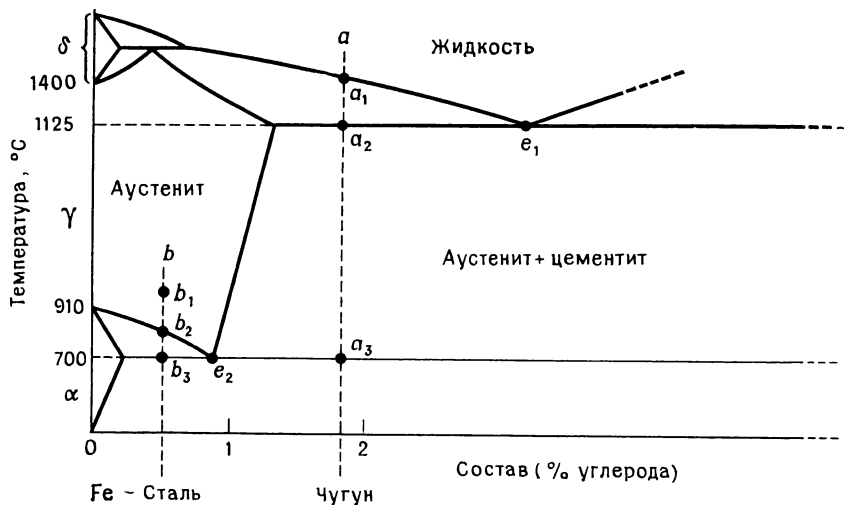


Рис. 10.12. Фазовая диаграмма для стали (α , γ , δ обозначают различные формы чистого железа).

стема никогда не бывает точно однофазной, если не достигнута точка плавления. Одним из следствий этого является хрупкость. Тем не менее чугун устойчив к коррозии, и образцы железа с составом, близким к эвтектике e_1 (точка плавления 1125°C), легко поддаются литью.

При удалении большого количества углерода получается высококачественная сталь. Процесс представлен для материала состава b . Когда смесь железа и углерода находится в точке b_1 , имеется лишь одна фаза — аустенит. В этом состоянии сталь очень легко прокатывается. При охлаждении до b_2 образуется некоторое количество железа (с небольшой примесью углерода), а твердая аустенитовая фаза обогащается углеродом. Этот процесс продолжается до достижения точки b_3 , где железо, аустенит и цементит (линия для последнего, напомним, далеко справа) находятся в равновесии. Температура останавливается, весь аустенит исчезает, и ниже 700°C система состоит из двух фаз: цементита и железа. Это сталь, и ее твердость обусловлена присутствием карбида Fe_3C .

Сверхчистые вещества и контролируемые примеси. Зонная очистка. Развитие технологии ставит задачу получения сверхчистых материалов. Например, полупроводниковые устройства состоят из почти чистого кремния или германия, а присадки добавляются в точно контролируемых количествах. Для успешной эксплуатации этих материалов уровень примесей должен быть не более 1 части на 10^9 частей (что примерно соответствует одной крупинке соли в 5 тоннах сахара).

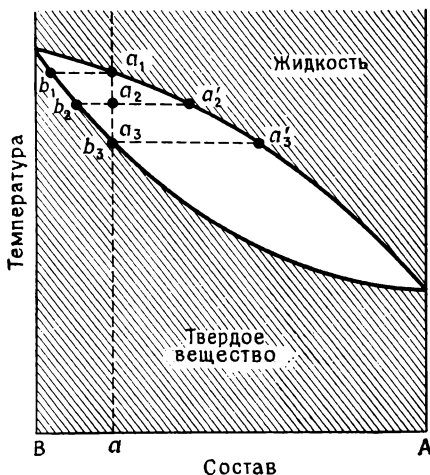


Рис. 10.13. Диаграмма температура — состав для бинарной системы и стадии, приводящие к зонной очистке.

Метод *зонной очистки* был разработан в начале 1950-х годов как раз для этих нужд. Метод можно обосновать, рассматривая бинарную систему жидкость — твердое вещество (рис. 10.13).

Рассмотрим жидкость состава a , главным образом состоящую из компонента В с примесью некоторого количества А. Когда жидкость охлаждается до a_1 , появляется твердое вещество — это раствор А в В, но оно богаче компонентом В по сравнению с жидкостью. Удаление твердого вещества дает несколько более очищенный материал, но его немного (правило рычага). Дальнейшее стандартное охлаждение исходной системы приводит к выделению твердого вещества, более обогащенного компонентом В (b_2), а жидкость обедняется этим компонентом (a'_2). Наконец, при замерзании образца непосредственно под a_3 образуется вещество того же состава (a), что и исходная «грязная» жидкость. При замораживании материал не становится чище, чем исходный образец.

Можно было бы отделить первые образовавшиеся кристаллы и затем повторить эту процедуру с ними. В каждом цикле такой *фракционной кристаллизации* система сдвигалась бы в сторону В, по типу фракционной дистилляции. Но этот процесс очень долгий и дорогостоящий.

Современный метод основан на признании того факта, что наша интерпретация рис. 10.13 идеалистична. Мы полагаем, что замерзание происходит настолько медленно, что твердая фаза получается однородной и везде имеет равновесный состав, как на фазовой диаграмме. Например, предполагается, что состав твердой фазы сдвигается однозначно от b_2 к b_3 при охлаждении системы от a_2 до a_3 . В любой реальной системе этого не будет происходить, поскольку растворенное вещество А не успевает диспергироваться при требуемом наклоне химического потенциала. Мы должны рассмотреть, что происходит в реальной, неравновесной ситуации.

Рассмотрим загрязненную жидкость состава a . Предположим, что она охладилась до a_1 . Осаждается твердая фаза состава b_1 и остается более загрязненная жидкость состава a'_1 . Теперь пусть эта жидкость охлаждается, но система не приходит в состояние общего равновесия. Первый твердый осадок сохраняет состав b_1 , а новый осадок, если температура понизилась до a_2 , имеет состав b_2 и выпадает даже из более загрязненной жидкости состава a'_2 . При охлаждении по изоплоте a'_2 без установления равновесия с твердыми фазами b_1, b_2 происходит осаждение твердого b_3 и остается более загрязненная жидкость a'_3 . Этот процесс продолжается до тех пор, пока оставшаяся жидкость не превратится в твердое вещество, сильно загрязненное компонентом А.

Некоторые повседневные наблюдения подтверждают, что замерзание загрязненных жидкостей происходит так, как описано выше. Кубик льда прозрачен около поверхности, но мутный в глубине. Это является следствием того, что вода, используемая для получения льда, обычно содержит растворенный воздух. Замораживание обычно начинается снаружи, и воздух накапливается в отступающей жидкой фазе. Он не может выделиться из внутренней части кубика, и поэтому по окончании процесса воздух накапливается в виде мельчайших пузырьков.

Для зонной очистки обычно берется образец в виде узкого цилиндра. Он нагревается в узкой дискообразной зоне, которая передвигается от одного конца образца к другому. В образующейся жидкой зоне накапливаются примеси, поскольку они преимущественно распределяются в жидкой фазе. Одно прохождение нагревателя может вызвать лишь слабый эффект уменьшения содержания примеси, так как обычно жидкая фаза не может накапливать гораздо больше примесей, чем она содержала до плавки. По этой причине для зонной очистки, как правило, предусматривается система многократного прохождения, и цепочка горячих и холодных зон передвигается несколько раз от одного конца образца к другому. Зона точно у конца образца является «свалкой» примесей: когда нагреватель проходит ее, происходит охлаждение и загрязненная жидкость просто охлаждается до загрязненного твердого вещества, которое можно удалить.

Модификацией этого метода является *зонное выравнивание концентрации*, которое используется для введения контролируемого количества примеси (например, индия в германий). Образец, богатый примесью, которую необходимо ввести, помещают в головке основного образца и производят плавку. Эта зона затем протаскивается через всю длину образца. Если растворяемое вещество очень плохо растворимо в основном компоненте, то в жидкой зоне в чистом материале происходит равномерное распределение (отложение) примеси и конечный образец будет материалом с равномерным распределением присадки.

Зонная очистка нашла применение и в других областях, а не только в промышленности полупроводников. Сверхчистые материалы часто имеют свойства, заметно отличающиеся от свойств обычных чистых образцов. Например, висмут, как правило, считают твердым, хрупким металлом, однако после зонной очистки образуются прутики, которые при сгибании не ломаются. Мы уже видели, что несколько процентов углерода дают хрупкий чугун; когда же из железа удалены все следы примесей, оно сохраняет ковкость почти до абсолютного нуля. Можно очистить и органические вещества, и тогда оказывается, что вещества, которые считаются отвратительно пахнущими, после очистки теряют запах.

10.4. Трехкомпонентные системы

Трехкомпонентные системы имеют вариантность, которая может достигать 4. Даже при постоянных температуре и давлении еще остаются две переменные, и представление о фазовом равновесии находится на грани абсурдной усложненности. Мы рассмотрим только самый простейший тип трехкомпонентных систем, чтобы овладеть некоторым навыком их отображения с помощью треугольных диаграмм.

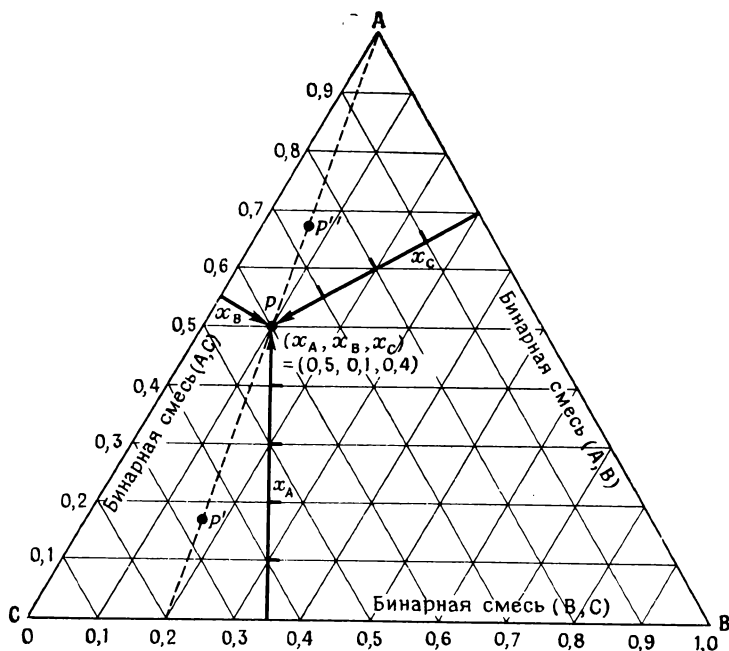


Рис. 10.14. Треугольные координаты. Отметим, что $x_A + x_B + x_C = 1$.

Сортировка треугольных координат. Если система состоит из компонентов А, В и С, то их мольные доли в сумме должны давать единицу: $x_A + x_B + x_C = 1$. Мы должны построить диаграмму, которая автоматически гарантировала бы выполнение этого условия. Требуемое свойство имеет равносторонний треугольник. Из элементарной геометрии известно, что сумма расстояний точки от трех сторон равна высоте треугольника. На рис. 10.14 это проиллюстрировано для равностороннего треугольника с высотой 1. Если мольные доли x_A , x_B и x_C изобразить тремя расстояниями по вертикали до сторон треугольника, то смесь любого состава можно представить в виде точки внутри треугольника.

На рис. 10.14 показано, как это осуществляется на практике. Представим треугольник, размеченный линиями, параллельными каждой стороне, и пусть высота над основанием представляет собой мольную долю одного компонента (компонента, указанного у противоположной вершины). На рисунке это точка P , которой соответствует мольная доля $x_A = 0,50$. Подобную сетку можно представить для мольной доли В, причем нуль лежит на линии АС, а единица в вершине В. Точка P соответствует $x_B = 0,10$. То, что $x_C = 0,4$ (концентрация С), следует из геометрии треугольника.

Сторона АВ соответствует $x_C = 0$, то же справедливо для двух других сторон. Таким образом, три стороны треугольника соответствуют трем бинарным системам (А, В), (В, С) и (С, А).

Важное свойство треугольной диаграммы заключается в смысле прямой линии, связывающей вершину с точкой на противоположной стороне (рис. 10.14). Любая точка на указанной линии соответствует составу с постепенным возрастанием количества А при переходе от P' через P к P'' , но смысл состоит в том, что В и С остаются в той же начальной пропорции. Это обусловлено свойствами подобных треугольников, из которых следует, что $x'_B/x'_C = x''_B/x''_C$. Поэтому, если мы хотим представить изменение состава системы при добавлении А, необходимо лишь провести линию из вершины А в точку на ВС, соответствующую начальной бинарной системе. Любая тройная система, образующаяся при добавлении А, будет соответствовать некоторой точке на этой линии.

Пример (вопрос 11). Отметьте следующие точки на треугольной системе координат:

- | | | |
|--------------------|----------------|----------------|
| (а) $x_A = 0,20$, | $x_B = 0,80$, | $x_C = 0,00$, |
| (б) $x_A = 0,42$, | $x_B = 0,26$, | $x_C = 0,32$, |
| (в) $x_A = 0,80$, | $x_B = 0,10$, | $x_C = 0,10$, |
| (г) $x_A = 0,10$, | $x_B = 0,20$, | $x_C = 0,70$, |
| (д) $x_A = 0,20$, | $x_B = 0,40$, | $x_C = 0,40$, |
| (е) $x_A = 0,30$, | $x_B = 0,60$, | $x_C = 0,10$. |

Метод. Расстояние по вертикали от линии, противоположной вершине А, соответствует x_A ; аналогично для В. Мольная доля С получится сама собой.

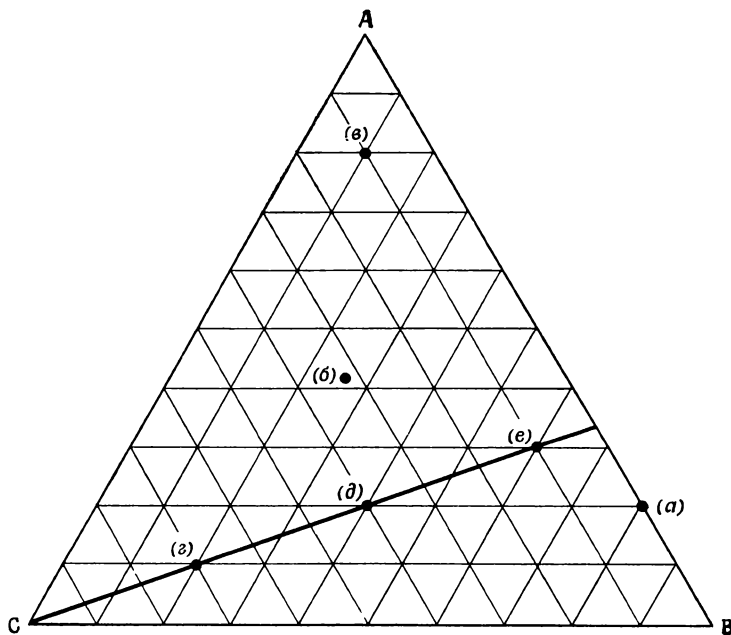


Рис. 10.15. Точки, рассматриваемые в примере на стр. 336.

Ответ. Точки нанесены на рис. 10.15.

Комментарий. Отметим, что точки (г), (д) и (е) соответствуют постоянному отношению x_A/x_B и лежат на прямой, как сказано в тексте.

Частично смешивающиеся жидкости. Хорошим примером трехкомпонентной системы является смесь вода — хлороформ — уксусная кислота. Вода и уксусная кислота полностью смешиваются во всех отношениях, так же как хлороформ и уксусная кислота. Вода и хлороформ смешиваются только частично. Что же произойдет, когда смешаны все три компонента?

Соответствующая трехкомпонентная фазовая диаграмма (при комнатной температуре и атмосферном давлении) приведена на рис. 10.16. Она показывает, что бинарные смеси CHCl_3 — $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ — вода образуют однофазные системы, но смесь CHCl_3 —вода (нижняя сторона треугольника) имеет однофазную область по концам и двухфазную область при промежуточных концентрациях. Последнее аналогично тому, что более подробно было нами рассмотрено на рис. 10.5.

Можно ожидать, что из двухфазной смеси CHCl_3 — H_2O при добавлении уксусной кислоты будет образовываться однофазная си-

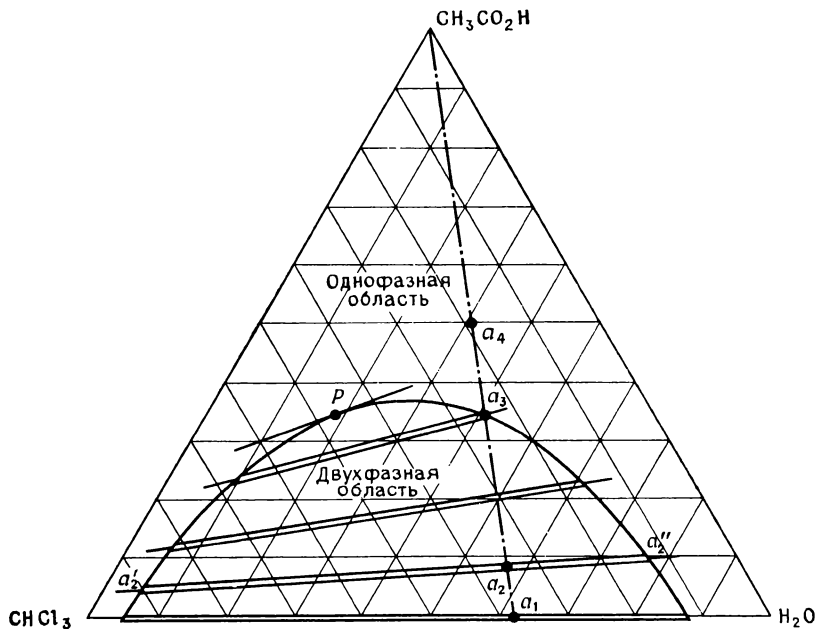


Рис. 10.16. Трехкомпонентная система уксусная кислота — хлороформ — вода при комнатной температуре.

стема. Рис. 10.16 подтверждает, что это так; при достаточно высокой концентрации кислоты система переходит в однофазную область при любом начальном соотношении хлороформа и воды.

Более детально это видно при исследовании линии $a_1a_2a_3a_4$. Начнем с бинарной смеси состава a_1 . Количество и состав обеих фаз можно определить обычным путем (в первом случае используется правило рычага). Добавление уксусной кислоты сдвигает систему вдоль линии, соединяющей точку a_1 с вершиной. В некоторой точке a_2 раствор еще двухфазный, но в хлороформной фазе больше воды (фаза в точке a_2'), а в водной фазе больше хлороформа (фаза в точке a_2''), так как уксусная кислота помогает растворяться обоим этим веществам. Заметим, однако, что уксусной кислоты больше в богатой водой фазе, чем в фазе, богатой хлороформом (a_2'' ближе к вершине, соответствующей уксусной кислоте, чем a_2'); заметим также, что для количественной интерпретации диаграммы необходимо провести стягивающие линии (мы должны определить, какие точки на границе фаз, соответствующие составу обеих фаз, связаны с общим составом a_2). В точке a_3 имеются две фазы, но фазы, богатой хлороформом, здесь лишь следовое

количество. Дальнейшее добавление кислоты (например, до a_4) переводит всю систему в одну фазу.

Пример (вопрос 12). Приготовлена смесь, состоящая из хлороформа (мольная доля 0,60) и воды (мольная доля 0,40). Опишите изменения, которые происходят при добавлении к смеси уксусной (этановой) кислоты.

Метод. Можно воспользоваться рис. 10.16. Относительное содержание хлороформа и воды остается постоянным, поэтому добавление уксусной кислоты соответствует движению вдоль линии от вершины $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ до точки $x_c=0,60$ на линии противоположного основания. Стягивающие линии дают составы фаз, а правило рычага — их соотношение.

Ответ. Начальный состав $x_c=0,60$, $x_w=0,40$, $x_a=0,00$; обозначим его как (0,60; 0,40; 0,00). Этот состав лежит в двухфазной области; фазы имеют состав (0,95; 0,05; 0,00) и (0,12; 0,88; 0,00), и их относительное содержание равно $5,2/11,5=0,45/1$. Добавление уксусной кислоты сдвигает систему по упомянутой линии. Когда добавлено достаточное количество уксусной кислоты, так что ее мольная доля равна 0,18, общий состав будет (0,49; 0,33; 0,18); система содержит две фазы: одну состава (0,82; 0,06; 0,12) и другую состава (0,17; 0,60; 0,23) в относительном количестве $6,2/6,2=1/1$. Когда x_a становится равной 0,35, система содержит следы фазы состава (0,64; 0,11; 0,25) и главную фазу состава (0,35; 0,28; 0,37). Дальнейшее добавление кислоты переводит систему в однофазную область, где она остается до точки, соответствующей чистой уксусной кислоте.

Роль добавленных солей. Хлорид аммония и сульфат аммония растворимы в воде. Какова растворимость смеси обеих солей?

На рис. 10.17 приведена фазовая диаграмма при комнатной температуре. Как уже указывалось, при интерпретации диаграммы ориентируются на стягивающие линии. (В действительности должна быть плотная масса стягивающих линий, но это усложнило бы иллюстрацию.) Точка b указывает растворимость хлорида аммония в воде: бинарная смесь состава b_1 состоит из нерастворенного твердого вещества и находящегося над ним насыщенного раствора состава b . Точка c указывает растворимость сульфата аммония.

Рассмотрим тройной раствор состава a_1 . Он ненасыщен и является однофазным. Теперь упарим воду: состав изменяется вдоль линии a_1 — a_4 . В точке a_2 раствор переходит в двухфазную область, и в соответствии со стягивающими линиями (которые имеют общую вершину) из раствора будет выкристаллизовываться некоторое количество твердого хлорида. Получается жидкость, относительно обогащенная сульфатом, и ее состав изменяется в направлении d . Когда удалено достаточное количество воды, достигается общий состав a_3 , где в равновесии находятся насыщенный раствор состава d , твердый хлорид и твердый сульфат (посмотрите, где проходят две стягивающие линии). Здесь имеются три фазы и три компонента, и поэтому $F=2$. Поскольку и давление, и температура фиксированы, это инвариантная точка ($F''=0$). Начиная с этой точки, при испарении воды количество насыщенного раствора уменьшается и выпадают твердые хлорид и сульфат. При дости-

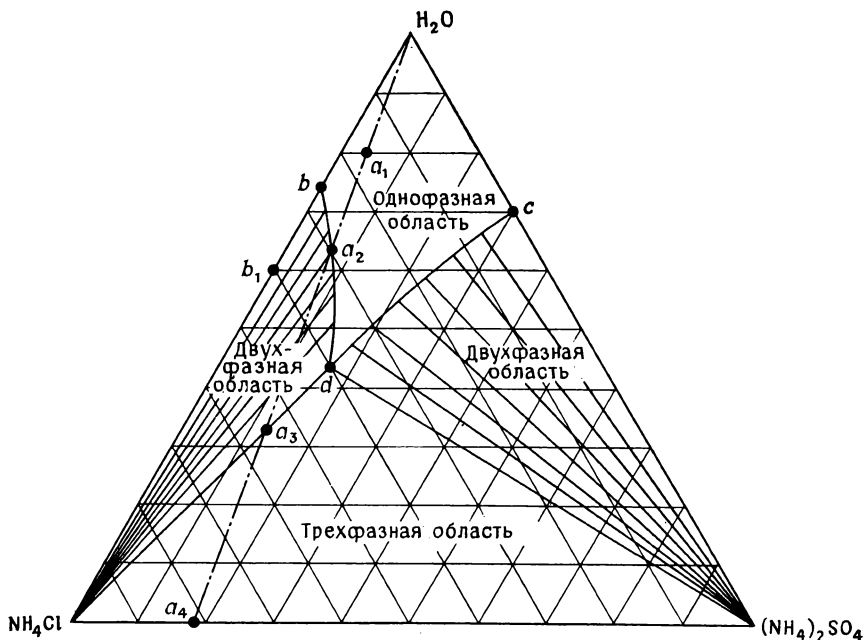


Рис. 10.17. Трехкомпонентная система хлорид аммония — сульфат аммония — вода при комнатной температуре.

жении точки a_4 весь раствор исчезает, и мы имеем бинарную смесь двух твердых веществ.

Состав насыщенного тройного раствора (d) соответствует меньшей мольной доле воды, чем для каждого из двух бинарных растворов (b и c). Это показывает, что две соли образуют более концентрированный общий раствор, чем каждая в отдельности: это проявление *эффекта общего иона*, когда присутствие одной соли изменяет растворимость другой.

Пример (вопрос 12). Раствор 50 г хлорида аммония в 30 г воды приготовлен при комнатной температуре. Затем добавлено 45 г сульфата аммония. Опишите состояние начальной и конечной систем.

Метод. Если массы превратить в мольные доли, то можно использовать рис. 10.17. Составы фаз и их относительное содержание можно определить из этой фазовой диаграммы, используя правило рычага.

Ответ. Молекулярные массы трех компонентов: вода, 18 г/моль; хлорид аммония, 53,5 г/моль; сульфат аммония, 132 г/моль. Следовательно, 30 г воды — это 1,67 молей, 50 г хлорида аммония — это 0,93 моля и 45 г сульфата аммония — это 0,34 моля. Начальный состав в мольных долях будет (0,64; 0,36; 0,00), а конечный — (0,57; 0,31; 0,12) (вода; хлорид аммония; сульфат аммония). Из рис. 10.17 следует, что начальная система состоит из хлорида аммония с насыщенным раствором состава (0,64; 0,36; 0,00) при относительном содержании $2,7/12,2=0,22/1$. После добавления сульфата получается только одна фаза.

Литература

- Alper A., Phase diagrams, Academic Press, New York, 1970.
 Findlay A., Campbell A. N., Smith N. O., The phase rule and its applications, Dover, New York, 1951.
 Ricci J. E., The phase rule and heterogeneous equilibria, Van Nostrand, New York, 1951.
 Bradley R. S., Munro D. C., High pressure chemistry, Pergamon, Oxford, 1965.
 Fyfe W. S., Geochemistry, Clarendon Press, Oxford, 1974.

Задачи

10.1. Соединение *n*-азоксанизол образует жидкий кристалл, 5 г твердого вещества поместили в трубку, которую затем эвакуировали и запаяли. Используйте правило фаз, чтобы доказать, что твердое вещество будет плавиться при определенной температуре и что фаза жидкого кристалла при определенной температуре перейдет в нормальную жидкую фазу.

10.2. Установите, сколько компонентов содержится в следующих системах: а) NaH_2PO_4 в воде в равновесии с парами воды, не рассматривая возможности ионизации соли в растворе; б) то же самое, но с учетом возможности полной ионизации на все возможные ионы; в) AlCl_3 в воде с учетом того, что происходит гидролиз и осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$.

10.3. Мы начали эту главу, показав, что две фазы находятся в равновесии, если химические потенциалы присутствующих веществ в каждой фазе одинаковы. С помощью тех же аргументов покажите, что две фазы находятся в термическом равновесии только в том случае, если их температуры равны, и что они находятся в механическом равновесии только в том случае, если на них оказывается одинаковое давление.

10.4. Голубые кристаллы сульфата меди при нагревании разлагаются и выделяют воду. Сколько фаз и компонентов содержится в нагретом сосуде, пустом в других отношениях?

10.5. Хлорид аммония при нагревании диссоциирует. Сколько имеется фаз и компонентов, когда эта соль нагревается в сосуде, пустом в других отношениях? Сколько имеется фаз и компонентов, если перед нагреванием соли в сосуд добавить аммиак?

10.6. В закрытом сосуде содержится насыщенный раствор сульфата натрия с избытком этой соли при его температуре кипения. Сколько фаз и компонентов имеется? Сколько здесь степеней свободы и что они собой представляют?

10.7. Теперь предположим, что раствор в предыдущей задаче не был насыщенным. Сколько компонентов, фаз и степеней свободы имеется при температуре кипения этого раствора и что представляют собой степени свободы?

10.8. Как MgO , так и NiO — тугоплавкие материалы. Тем не менее при достаточно высокой температуре они плавятся, и температура, при которой плавится их смесь, представляет значительный интерес для керамической промышленности. На основании приведенных ниже данных нарисуйте диаграмму температура — состав для системы MgO — NiO (x — состав твердой фазы, y — состав жидкости в мольных долях).

$t, ^\circ\text{C}$	1960	2200	2400	2600	2800
$x(\text{MgO})$	0	0,35	0,60	0,83	1,00
$y(\text{MgO})$	0	0,18	0,38	0,65	1,00

10.9. На основе только что построенной фазовой диаграммы MgO — NiO установите: а) точку плавления состава $x(\text{MgO})=0,30$; б) состав системы (выраженный через природу, состав и соотношение фаз), которая образуется при нагревании твердого вещества, содержащего $x(\text{MgO})=0,30$, до 2200°C ; в) температуру, при которой начинает затвердевать жидкость состава $y(\text{MgO})=0,70$.

10.10. Система висмут — кадмий интересна для металлургии, и мы можем ее использовать для иллюстрации некоторых положений, высказанных в данной главе. Оказывается, что фазовая диаграмма твердое вещество — жидкость, полученная на основе уравнения Клаузиуса — Клапейрона, очень близка к экспериментальной фазовой диаграмме во всем интервале составов, и поэтому мы начнем с ее построения. Используйте следующие данные: $T_{пл}(Bi)=544,5$ К, $T_{пл}(Cd)=594$ К, $\Delta H_{пл,м}(Bi)=10,88$ кДж/моль, $\Delta H_{пл,м}(Cd)=6,07$ кДж/моль, а также тот факт, что в твердом состоянии металлы неразстворимы друг в друге.

10.11. На основе фазовой диаграммы, построенной в предыдущей задаче, сформулируйте, что бы вы наблюдали, если бы жидкость, содержащая $x(Bi)=0,70$, медленно охладил до 550 К. Какие относительные количества твердого вещества и жидкости имеются при а) 460 К и б) 350 К? Что представляло бы собой твердое вещество, если бы охлаждение проводили очень быстро?

10.12. Постройте график числа фаз в равновесии и на той же диаграмме покажите вариантность системы, если смесь с $x(Bi)=0,70$ охлаждается от 550 до 450 К.

10.13. Нарисуйте эскиз кривой охлаждения для смеси, рассмотренной в предыдущей задаче.

10.14. Теперь мы переходим к более знакомым жидким смесям. Начнем с построения фазовой диаграммы для *m*-толуидина и глицерина. В опытах, из которых получены приведенные ниже данные, были приготовлены растворы *m*-толуидина в глицерине; затем эти растворы нагревались, начиная с комнатной температуры. Наблюдалось, что мутная смесь становится прозрачной при температуре t_1 , а затем вновь мутнеет при дальнейшем нагревании до температуры t_2 . На основе этих данных постройте фазовую диаграмму и найдите верхнюю и нижнюю температуры взаиморастворения.

100 ω	18	20	40	60	80	85
t_1 , °C	48	18	8	10	19	25
t_2 , °C	53	90	120	118	83	53

100 ω — вес *m*-толуидина в смеси, выраженный в процентах.

10.15. Теперь используйте фазовую диаграмму из предыдущей задачи, чтобы сказать, что произойдет при добавлении *m*-толуидина по каплям к глицерину при 60 °C. Установите число фаз при каждой концентрации, их состав и относительное количество.

10.16. На рис. 10.7, а приведена фазовая диаграмма для двух частично смешивающихся жидкостей; она очень близко соответствует диаграмме для системы вода — изобутанол (2-метилпропанол-1). Определите, что произойдет при нагревании смеси воды (А) и изобутанола (В) состава b_3 , устанавливая на каждой стадии состав, число и количество фаз в равновесии.

10.17. На рис. 10.18 приведена фазовая диаграмма для системы серебро — олово. Отметьте различные области и объясните, что должно наблюдаться, когда жидкости состава a и b охлаждаются до 200 К.

10.18. Укажите на этой фазовой диа-

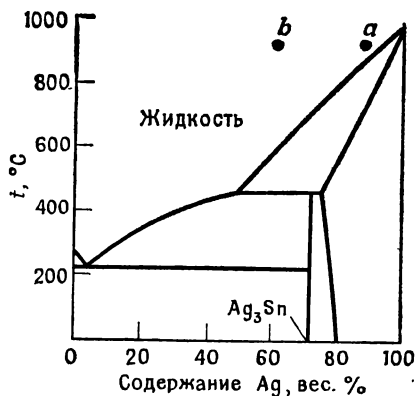


Рис. 10.18. Фазовая диаграмма для системы серебро — олово.

грамме особенности, характерные для точки инконгруэнтного плавления. Каков состав эвтектической смеси? При какой температуре плавится эвтектика? Нарисуйте эскиз кривой охлаждения для изоплет a и b .

10.19. На основе фазовой диаграммы серебро—олово установите: а) растворимость серебра в олове при 800°C , б) растворимость соединения Ag_3Sn в серебре при 460°C , в) растворимость этого соединения в серебре при 300°C и г) растворимость олова в серебре при 400°C .

10.20. Нарисуйте эскиз фазовой диаграммы для системы магний—медь на основе следующей информации: $T_{\text{пл}}(\text{Mg})=648^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Cu})=1085^\circ\text{C}$; образуются два интерметаллических соединения с точками плавления $T_{\text{пл}}(\text{MgCu}_2)=800^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Mg}_2\text{Cu})=580^\circ\text{C}$; эвтектики имеют состав и точки плавления соответственно 10, 33, 65% по весу магния и $690, 560, 380^\circ\text{C}$.

10.21. Образец сплава Mg—Cu , содержащий 25% по весу магния, был получен в тигле, нагретом до 800°C в инертной атмосфере. На основе фазовой диаграммы из предыдущей задачи объясните, что будет наблюдаться, если расплав медленно охлаждать до комнатной температуры. Установите, какие фазы находятся в равновесии при каждой температуре, их составы и относительное содержание.

10.22. Нарисуйте эскиз кривой охлаждения температура—время для плавления сплава, указанного в предыдущей задаче.

10.23. На первый взгляд треугольные координаты могут показаться очень запутанными, но в следующих нескольких задачах будет показано их практическое использование для получения информации, которую они содержат. В качестве первого шага отметьте на треугольных координатах следующее: а) точку, соответствующую составу $x_A=0,2$, $x_B=0,2$, $x_C=0,6$; б) то же для $x_A=0$, $x_B=0,2$, $x_C=0,8$; в) то же для $x_A=x_B=x_C$; г) точку, соответствующую смеси, образованной из 25% NaCl , 25% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, остальное вода; д) линию, соответствующую составу, при котором NaCl и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ сохраняют свое относительное содержание при добавлении воды к раствору.

10.24. Одно из свойств треугольных фазовых диаграмм состоит в том, что прямая линия, проведенная из вершины (А) к противоположной стороне (BC), соответствует смесям, для которых x_B и x_C имеют одинаковое соотношение, однако А присутствует в большом количестве. Докажите это, основываясь на свойствах подобных треугольников.

10.25. Теперь обратимся к построению действительных треугольных фазовых диаграмм (аналогичные данные можно найти в третьем томе «International Critical Tables»). Метанол (М), диэтиловый эфир (Э) и вода (В) образуют частично смешивающуюся тройную систему. Фазовая диаграмма при 20°C была определена путем добавления метанола к различным бинарным смесям эфир—вода и измерения мольных долей метанола x_M^* , при которых происходит полное смешивание. Постройте фазовую диаграмму по следующим данным:

$x_{\text{Э}}$ (Э, В)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
x_M^* (М, Э, В)	0,20	0,27	0,30	0,28	0,26	0,22	0,17	0,12	0,07

$x_{\text{Э}}$ (Э, В) — мольная доля эфира в исходной бинарной смеси, x_M^* (М, Э, В) — мольная доля метанола в тройной смеси. Сколько фаз будет в смеси 5 г метанола, 30 г диэтилового эфира и 50 г воды при 20°C ? Сколько граммов воды нужно удалить или добавить, чтобы изменить число фаз?

10.26. Обратимся к тройной смеси, фазовая диаграмма для которой приведена на рис. 10.16. Сколько имеется фаз, каков их состав и в каких относительных количествах они содержатся в смеси, образованной 2,3 г воды, 9,2 г хлороформа и 3,1 г уксусной кислоты?

10.27. Объясните, что произойдет при добавлении к смеси, указанной в предыдущей задаче, а) воды и б) уксусной кислоты.

10.28. На рис. 10.17 приведена фазовая диаграмма для тройной системы $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{A})—(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{B})—\text{вода}(\text{C})$ при 25°C . Какова природа системы, кото-

рая содержит: а) $x_A=0,2$, $x_B=0,4$, $x_C=0,4$; б) $x_A=0,4$, $x_B=0,4$, $x_C=0,2$; в) $x_A=0,2$, $x_B=0,1$, $x_C=0,7$; г) $x_A=0,40$, $x_B=0,16$, $x_C=0,44$?

10.29. Какова растворимость: а) NH_4Cl в воде при 25°C и б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в воде при 25°C ?

10.30. Объясните, что произойдет, если а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавить к насыщенному раствору NH_4Cl в воде; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавить к насыщенному раствору NH_4Cl в воде в присутствии избытка NH_4Cl ; в) воду добавить к смеси 25 г NH_4Cl и 75 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

11 Равновесная электрохимия.

Ионы и электроды

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Определить *активность, коэффициент активности и средний коэффициент активности* ионов в растворе (стр. 346—348).

2. Описать *ионную атмосферу* (стр. 350) и сформулировать ее роль в определении величины среднего коэффициента активности ионов (стр. 350).

3. Установить форму *экранированного кулоновского потенциала* [уравнение (11.2.4)].

4. Определить *ионную силу* [уравнение (11.2.6)].

5. Вывести и применить *предельный закон Дебая—Хюккеля* для среднего коэффициента активности [уравнение (11.2.11)] и указать, как его можно распространить на более концентрированные растворы (стр. 360).

6. Определить *электрохимический потенциал иона* [уравнение (11.3.2)].

7. Вывести выражение для *разности потенциалов на границе раздела фаз* через *разность стандартных потенциалов* и активность ионов (стр. 367).

8. Вывести выражение для разности потенциалов на *электроде газ|инертный металл* [уравнение (11.4.2)].

9. Вывести выражение для разности потенциалов на *электроде металл|нерастворимая соль|ион* [уравнение (11.4.3)] и описать его конструкцию.

10. Вывести выражение для разности потенциалов на *редокс-электроде* [уравнение (11.4.4)].

11. Описать образование *потенциала жидкостного соединения* (стр. 374).

12. Вывести выражение для разности потенциалов *мембраны* (стр. 375).

Введение

Принципиальным вопросом современной электрохимии является изучение поведения и реакций ионов в различном окружении. Получаемая информация имеет важное применение к множеству процессов, включая процессы в аккумуляторных батареях, топ-

ливных элементах, катализ, коррозию, а также функционирование биологических мембран. Ни один из этих процессов, строго говоря, не является равновесным. Например, биологические системы в равновесии содержат воду, двуокись углерода, некоторые другие газы и некоторые минеральные вещества. Тем не менее знание равновесной электрохимии дает основу для понимания неравновесных процессов, и, кроме того, равновесная электрохимия сама по себе имеет много важных применений.

Термодинамические принципы, сформулированные в предыдущих главах, непосредственно применимы к обсуждению ионов в растворе. Для того чтобы учесть наличие заряда, необходимо сделать лишь два частных изменения в этих принципах. Во-первых, ионы взаимодействуют электростатически на больших расстояниях, и поэтому они сильно отклоняются от идеального поведения даже при очень низких концентрациях. Во-вторых, ионы чувствительны к электрическому потенциалу, и наличие благоприятного потенциала уменьшает их химическую активность. Когда имеется несколько фаз (например, металлический электрод, помещенный в раствор электролита), каждая фаза может находиться при разном потенциале. Эти замечания лежат в основе электрохимии.

В данной главе мы рассмотрим эти два момента и увидим, как ионы реагируют на электрические потенциалы, возникающие вследствие присутствия других ионов (это приведет к выражению для коэффициента активности) или вследствие существования двух фаз в контакте (это приведет к выражению для электродных потенциалов).

11.1. Активность ионов в растворе

Множеством данных подтверждается, что большое число веществ в растворе существует в виде ионов. Значительная часть данных основывается на измерении электропроводности и на определении коллигативных свойств.

Проводимость электричества очень легко объясняется существованием заряженных ионов и их переносом через раствор. Детали этого движения и свойства, определяющие подвижность ионов, нас не касаются; динамические процессы рассматриваются в части 3.

Доказательство существования ионов, следующее из коллигативных свойств (свойств, которые связаны с количеством, но не с природой растворенного вещества), связано с наблюдением большего понижения давления пара и большего осмотического давления, чем предсказывается для растворенных, но оставшихся ассоциированными молекул. Например, при растворении в воде хлорида натрия осмотическое давление в два раза превышает ожидаемое на основании числа имеющихся единиц NaCl . Это объяснимо, если

NaCl находится в виде Na^+ и Cl^- , поскольку тогда растворенных частиц в два раза больше.

Активности и стандартные состояния. Термодинамика ионов в растворе связана с их химическим потенциалом μ . Основное выражение для химического потенциала иона i имеет вид

$$\mu_i(m_i) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (11.1.1)$$

Здесь концентрация выражена в моляльностях, но можно вывести аналогичные выражения в молярностях или мольных долях (ср. гл. 8). Для того чтобы использовать это соотношение, необходимо понять смысл стандартного состояния и уметь связывать активность с концентрацией.

Если электролит ведет себя идеально (в смысле подчинения закону Генри), то химический потенциал дается выражением

$$\mu_i(m_i) = \mu_i^\circ + RT \ln(m_i, \text{ моль/кг}), \quad (11.1.2)^\circ$$

которое верно и при средних концентрациях, и при бесконечном разбавлении. Стандартное состояние идеального раствора установлено при единичной моляльности. Чтобы точно определить стандартные состояния и химические потенциалы реальных растворов, воспользуемся процедурой, описанной в гл. 8, и определим стандартное состояние как гипотетическое состояние, которое, хотя оно и единичной моляльности, подчиняется закону Генри. Это хитро-

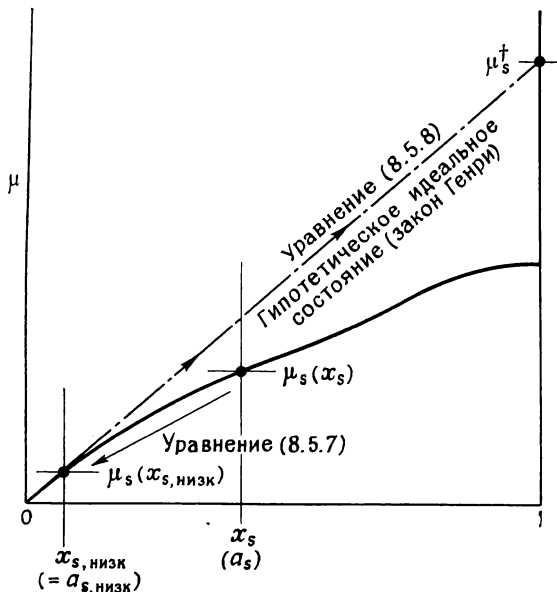


Рис. 11.1. Определение гипотетического стандартного состояния растворенного вещества на основе закона Генри [уравнение (8.2.8)].

умное определение мы детально обсуждали в гл. 6 и 8, и для напоминания об этом обсуждении приведен рис. 11.1.

Активность иона связана с его моляльностью соотношением

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (\text{моль/кг}) \quad (11.1.3)$$

и является безразмерной величиной. При низких концентрациях раствор подчиняется закону Генри, и поэтому его активность численно равна моляльности. Это показывает, что ионный коэффициент активности γ_i достигает единицы при низких концентрациях: $\gamma_i \rightarrow 1$ и $a_i \rightarrow m_i$ (моль/кг), когда $m_i \rightarrow 0$.

Обычно растворы электрически нейтральны и содержат как катионы, так и анионы. Однако это ограничение не является необходимым, поскольку можно взять раствор, образованный при введении в растворитель ионов одного заряда, и такой раствор в течение короткого времени не будет электрически нейтральным. К сожалению, термодинамика растворов, образованных таким путем, не изучена, и поэтому мы рассмотрим только обычные, электрически нейтральные растворы и обсудим активность иона только в присутствии ионов противоположного заряда.

Если химический потенциал одновалентного катиона обозначить через μ_+ , а химический потенциал одновалентного аниона — через μ_- , то химический потенциал растворенного вещества равен

$$\begin{aligned} \mu_+ + \mu_- &= \mu_+^\circ + \mu_-^\circ + RT \ln a_+ + RT \ln a_- = \\ &= \mu_+^\circ + \mu_-^\circ + RT \ln (m_+, \text{ моль/кг}) + \\ &+ RT \ln (m_-, \text{ моль/кг}) + RT \ln \gamma_+ \gamma_- . \end{aligned}$$

Электростатические взаимодействия, приводящие к отклонениям от идеальности, содержатся в последнем члене, но нет никаких способов приписать часть этого члена катионам, а часть анионам. Лучшее, что можно сделать, — это ввести *средний ионный коэффициент активности*

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad (11.1.4)$$

и записать химический потенциал как

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_+ + \mu_- , \\ \mu_+ &= \mu_+^\circ + RT \ln (m_+, \text{ моль/кг}) + RT \ln \gamma_{\pm} , \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT \ln (m_-, \text{ моль/кг}) + RT \ln \gamma_{\pm} , \end{aligned}$$

так что неидеальность распределяется равномерно.

Когда соль имеет состав $M_p X_q$, она растворяется с образованием раствора, содержащего ионы $M^{+|z_+|}$ и $X^{-|z_-|}$ в отношении $p : q$, и средний коэффициент активности дается выражением

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/n} , \quad n = p + q , \quad (11.1.5)$$

а химический потенциал каждой частицы — выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (m_i, \text{ моль/кг}) + RT \ln \gamma_{\pm}. \quad (11.1.6)$$

Снова неидеальность равномерно распределена по типам ионов.

Принципиальной проблемой остается определение γ_{\pm} . Если установлена его зависимость от концентрации и других свойств раствора (например, от температуры или природы растворителя), то можно исследовать термодинамические следствия из химического потенциала (такие, как константы равновесия и растворимость).

11.2. Модель ионов в растворе.

Теория Дебая — Хюккеля

Ионные растворы резко отклоняются от идеальности вследствие того, что их электростатическое взаимодействие распространяется на длинные расстояния. Энергия взаимодействия двух нейтральных молекул уменьшается пропорционально R^{-6} , где R — расстояние между молекулами, но кулоновское взаимодействие между двумя зарядами уменьшается только пропорционально R^{-1} . Это показывает не только то, что ионы взаимодействуют на больших расстояниях, но и то, что отклонения от идеальности обусловлены прямым электростатическим, кулоновским взаимодействием. Здесь принята эта точка зрения, которая используется при разработке модели строения ионного раствора. Как и в случае вандерваальсовой модели реального газа, теория Дебая — Хюккеля является блестящим примером метода, с помощью которого можно распознать существенные особенности физической ситуации и затем включить их в количественную модель. Последняя проблема

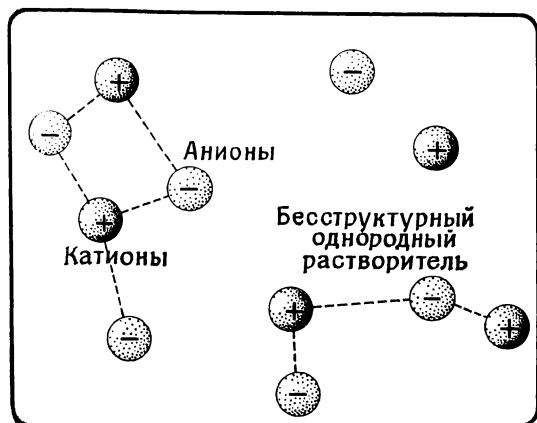


Рис. 11.2. Общая картина, разъясняющая теорию Дебая — Хюккеля.

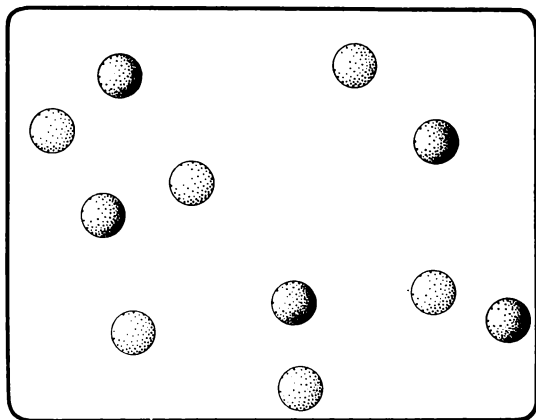


Рис. 11.3. Ионы в их конечном распределении, но с «погашенными» зарядами.

более сложная, однако на каждой стадии ее рассмотрения мы руководствуемся ясным пониманием заложенных в ней физических идей.

Противоположно заряженные ионы притягиваются. Отсюда следует, что катионы и анионы распределены не равномерно, а анионы находятся вблизи катионов, и наоборот (рис. 11.2). В общем раствор нейтрален, но вблизи любого данного иона преимущественно находятся ионы противоположного заряда (они называются *противоионами*). Эта ситуация динамическая, а не статическая; в среднем мимо любого данного иона проходит (т. е. подходит и уходит во всех направлениях) больше противоионов, чем аналогичных ионов. Такое усредненное во времени сферическое «облако» противоположного заряда называется *ионной атмосферой* иона.

Энергия, и поэтому химический потенциал, центрального иона понижена из-за электростатического взаимодействия с ионной атмосферой. Главная задача — найти путь количественной оценки этого эффекта.

Предполагается, что все отклонение от идеальности обусловлено этим электростатическим взаимодействием, и поэтому можно представить раствор, в котором все ионы имеют свое действительное положение, но в котором все взаимодействия с ионной атмосферой «выключены» (рис. 11.3). Это соответствует гипотетическому стандартному состоянию. Тогда определение коэффициента активности сводится к нахождению изменения химического потенциала, когда зарядам на ионах возвращено их истинное значение, но среднее распределение ионов остается постоянным.

Разность химических потенциалов — это разность мольных функций Гиббса между гипотетическим незаряженным состоянием и реальным заряженным состоянием. При постоянных давлении и температуре ΔG равна $w_{e, \max}$ — полезной работе (отличающейся от работы расширения), затраченной на заряджение системы. Отсюда вытекают следующие действия:

1. Обозначим химический потенциал идеального разбавленного раствора через $\mu^\circ(m_i)$ [в соответствии с уравнением (11.1.1) он зависит от m_i]; тогда коэффициент активности для реального раствора [уравнение (11.1.1)] дается выражением

$$\mu(m_i) = \mu^\circ(m_i) + RT \ln \gamma_i$$

или

$$\ln \gamma_i = (1/RT) \{ \mu(m_i) - \mu^\circ(m_i) \}.$$

2. Разность химических потенциалов $\mu - \mu^\circ$ отождествляем с изменением мольной функции Гиббса для процесса

гипотетическое незаряженное, идеальное состояние →
→ *реальное состояние, $\Delta G_m = \mu(m_i) - \mu^\circ(m_i)$.*

3. Изменение функции Гиббса отождествляем с электрической работой (w_e) заряджения ионов, находящихся в их конечном распределении.

Комбинация этих тождеств дает

$$\ln \gamma_i = w_e / RT. \quad (11.2.1)$$

Проблема сведена к определению конечного распределения ионов и работы заряджения 1 моля при этом распределении.

Пример. Измерения, которые будут описаны ниже, показывают, что коэффициент активности хлорида калия в воде при 25 °C равен 0,901 при концентрации 0,1 моль/дм³, 0,769 при 0,1 моль/дм³ и 0,606 при 1,0 моль/дм³. Оцените количество работы, необходимой для заряджения гипотетического незаряженного раствора.

Метод. Электрическую работу можно рассчитать из уравнения (11.2.1), записанного в форме $w_e = RT \ln \gamma = 2,303 RT \lg \gamma$.

Ответ. При концентрации 0,01 моль/дм³

$$w_e = 2,303 \times [8,314 \text{ Дж/(К·моль)}] \times (298 \text{ К}) \lg (0,901) = -0,258 \text{ кДж/моль.}$$

При 0,1 моль/дм³ находим, что $w_e = -0,651$ кДж/моль, а при 1,0 моль/дм³ $w_e = -1,24$ кДж/моль.

Комментарий. Расчет дает количество энергии. Отметим, что в каждом случае работа отрицательна. Это значит, что внутренняя энергия системы при учете межйонного взаимодействия (притяжения ионов друг к другу) уменьшается. Эффект больше, чем выше концентрация, так как тогда ионы в среднем ближе друг к другу.

Ионная атмосфера. Кулоновский потенциал на расстоянии r от иона с зарядом $z_1 e$ равен

$$\phi_i(r) = (z_1 e / 4\pi\epsilon_0) (1/r). \quad (11.2.2)$$

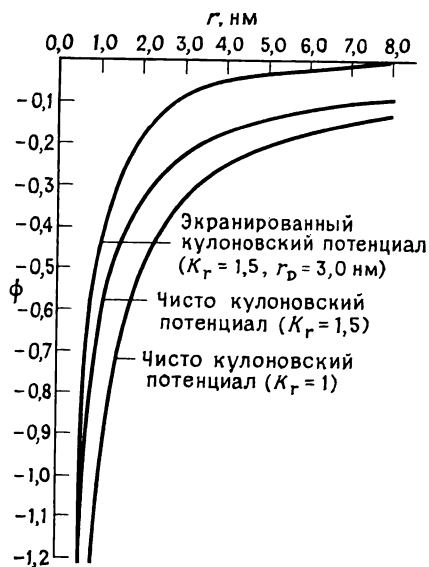


Рис. 11.4. Зависимость от расстояния чисто кулоновского потенциала в вакууме, чисто кулоновского потенциала в среде с $K_r=1,5$ и экранированного кулоновского потенциала.

диэлектрическая проницаемость равна K_r , потенциал будет

$$\phi_i(r) = (z_i e / 4\pi \epsilon_0 K_r) (1/r). \quad (11.2.3)$$

Во многих растворителях уменьшение силы очень существенно. Например, относительная диэлектрическая проницаемость воды равна 78,5, и поэтому на данном расстоянии кулоновское поле почти на два порядка величины меньше, чем в вакууме. Это является одной из причин того, что вода — такой хороший растворитель: кулоновское взаимодействие настолько сильно ослаблено этим растворителем, что ионы взаимодействуют лишь слабо и не конгломерируются в кристаллы. Список относительных диэлектрических проницаемостей дан в табл. 11.1.

Второй эффект в растворе вызван наличием ионной атмосферы. Вообразим, что в раствор введен щуп и измеряется кулоновский потенциал вблизи некоторого иона (рис. 11.4). При этом можно заметить, что потенциал уменьшается с расстоянием более резко, чем предсказывает уравнение (11.2.3). Это обусловлено тем, что щуп входит в слабый противоположный заряд ионной атмосферы, которая притягивается к центральному иону. В такой ситуации говорят, что центральный заряд *экранирован*, и соответствующий потенциал называется *экранированным кулоновским потенциалом*, для которого $1/r$ заменяется на

$$1/r \longrightarrow (1/r) \exp(-r/r_D).$$

(Краткий обзор электростатики дан в приложении в конце главы.) Этот потенциал относится к изолированному иону в вакууме. В растворе необходимо учесть два фактора. Прежде всего растворитель уменьшает силу поля (рис. 11.4) и, если относительная (диэлектрическая постоянная)

Таблица 11.1

Относительные диэлектрические проницаемости при 25 °С

Неполярные молекулы		Полярные молекулы	
Метан	1,70 (при 173 °С)	Вода	78,54
Четыреххлористый углерод	2,274	Аммиак	80,37 (при 20 °С)
Циклогексан	2,015		16,9
Бензол	2,274		22,4 (при —33 °С)
		H ₂ S	9,26 (при —85 °С)
		Метанол	32,63
		Этанол	24,30
		Нитробензол	34,82

Параметр r_D определяет, как сильно отличается этот потенциал от чисто кулоновского (рис. 11.4). Когда r_D велик, $r/r_D \rightarrow 0$, и экранированный потенциал такой же, как чисто кулоновский потенциал ($e^\circ = 1$). Когда r_D мал, экранированный потенциал много меньше, чем неэкранированный, даже на коротких расстояниях. Следовательно, уравнение (11.2.3) превращается в

$$\phi_i(r) = (z_i e / 4\pi \epsilon_0 K_r) (1/r) \exp(-r/r_D). \quad (11.2.4)$$

Неизвестной величиной в этом уравнении является «расстояние затухания» r_D . Ее можно оценить, если вывести и решить определенное уравнение, которое должно удовлетворять ϕ . В электростатике потенциал, возникающий вследствие распределения заряда, может быть связан с этим распределением уравнением Пуассона (см. приложение). В случае сферически-симметричного распределения заряда потенциал зависит от радиуса, и поэтому можно использовать следующую простую форму уравнения:

$$(1/r^2) (d/dr) (r^2 d\phi_i/dr) = -\rho_i(r)/\epsilon_0 K_r.$$

Параметр $\rho_i(r)$ — это плотность заряда на расстоянии r от иона i . Подстановка в последнее уравнение выражения для $\phi_i(r)$ дает

$$\phi_i(r)/r_D^2 = -\rho_i(r)/\epsilon_0 K_r. \quad (11.2.5)$$

Это уравнение могло бы дать выражение для r_D , но вначале необходимо знать плотность заряда $\rho_i(r)$.

Чтобы найти плотность заряда, нужно другое уравнение. Дебай и Хюккель предположили, что плотность заряда в любой точке следует рассматривать как возникающую вследствие конкуренции между электростатическим притяжением центрального иона и противоионов и эффектами отталкивания, обусловленными тепловым движением. Энергия взаимодействия иона, имеющего заряд $z_i e$, с центральным ионом, имеющим заряд $z_j e$, на расстоянии r равна $\Delta E = z_j e \phi_i(r)$, где ϕ_i — потенциал, создаваемый ионом i .

Больцмановское распределение (стр. 21) дает относительное число ионов с такой энергией при температуре системы T :

$$\frac{\mathcal{N}_j(r)}{\mathcal{N}_j^0} = \frac{\text{число ионов типа } j \text{ в единице объема, где потенциал равен } \phi_j(r)}{\text{число ионов типа } j \text{ в единице объема, где потенциал равен нулю}} = e^{-\Delta E/RT}.$$

Это значит, что

$$\mathcal{N}_j(r)/\mathcal{N}_j^0 = \exp\{-z_j e \phi_j(r)/kT\}.$$

В этом выражении \mathcal{N}_j^0 — среднее число ионов типа j в единичном объеме раствора.

Плотность заряда на расстоянии r по радиусу — это локальная концентрация ионов каждого типа, умноженная на заряд, который несет каждый из них:

$$\rho_i(r) = \mathcal{N}_+(r) z_+ e + \mathcal{N}_-(r) z_- e = \\ = \mathcal{N}_+^0 z_+ e \exp\{-z_+ e \phi_+(r)/kT\} + \mathcal{N}_-^0 z_- e \exp\{-z_- e \phi_-(r)/kT\}.$$

(Необходимо напомнить, что $z_j e$ — это заряд иона j , так что z_+ — положительное, а z_- — отрицательное число.)

В этом месте вводится главное упрощение, предполагающее, что средняя энергия электростатического взаимодействия мала по сравнению с kT . Если бы она была велика, то притяжение ионов превысило бы рассеивающее влияние теплового движения и ионы соединились бы в кристаллическую решетку. Если принять это упрощение, то можно использовать разложение в ряд $e^x = 1 + x + \dots$ и записать последнее соотношение как

$$\rho_i(r) = (\mathcal{N}_+^0 z_+ + \mathcal{N}_-^0 z_-) e - \{(\mathcal{N}_+^0 z_+^2 + \mathcal{N}_-^0 z_-^2) e^2 \phi_i(r)\}/kT \dots$$

Первый член справа равен нулю, так как это концентрация заряда в однородном растворе, а раствор электрически нейтрален. Ненаписанные члены (представленные точками) слишком малы ϕ и предполагается, что они не сильно влияют на конечный результат.

Пример. Оцените величину экспоненты в выражении для $\rho(r)$ и подтвердите, что для разбавленных водных растворов при комнатной температуре она мала. *Метод.* Если не учитывать затухание, то потенциал, ϕ равен $(z_+ e/4\pi\epsilon_0 K_r)(1/r)$. Он зависит от r и становится очень большим при малых r . Подсчитаем приблизительно его величину (позднее мы научимся делать это более точно) и предположим, что $r \approx 10$ нм (позднее мы увидим, что это почти верно для концентрации $0,001$ моль/дм³). Для воды при 25°C $K_r = 78$. Возьмем значения $z_+ = 1$ и $z_- = -1$.

Ответ. Величина, которую нужно рассчитать, равна

$$-z_- e \phi_+/kT \approx (e^2/4\pi\epsilon_0 K_r)(1/r)(1/kT) \approx \\ \approx \left\{ \frac{(1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2}{4\pi \times [8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/(\text{Н} \cdot \text{м}^2)] \times 78} \right\} \times \\ \times \left(\frac{1}{1,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}} \right) \left[\frac{1}{(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}) \times (298 \text{ К})} \right] \approx 0,07.$$

Комментарий. В данном случае эта величина значительно меньше единицы. Отметим, что она становится сравнимой с единицей при $r \approx 3$ нм. Мы увидим, что такая величина соответствует концентрации около $0,01$ моль/дм³, и, следовательно, тогда теория неприменима.

Концентрацию \mathcal{N}^0 можно выразить через моляльность m_j ионов $\mathcal{N}_j^0 = m_j L \rho$

(ρ — плотность растворителя в кг/м³, L — число Авогадро). Ионная сила определяется как

$$I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2 = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2), \quad (11.2.6)$$

и поэтому

$$\rho_i(r) = -(2\rho e^2 L I / kT) \phi_i(r). \quad (11.2.7)$$

Ионная сила — это параметр, который в дальнейшем часто будет встречаться при рассмотрении ионных растворов. Он играет важную роль, так как учитывает заряды ионов и их концентрацию.

Последнее уравнение показывает, что плотность заряда и потенциал прямо пропорциональны (но противоположного знака, поскольку противоионы доминируют). Это позволяет без труда решить уравнение (11.2.5) по r_D :

$$r_D^2 = \epsilon_0 K_f RT / 2\rho L^2 e^2 I. \quad (11.2.8)$$

Знания величины r_D достаточно для определения потенциала в любой точке по отношению к иону [уравнение (11.2.4)] и плотности заряда в любой точке вблизи иона [уравнение (11.2.7)].

Пример. Рассчитайте расстояние экранирования r_D для 1:1-электролита в водном растворе при 25 °С, если концентрация равна: а) 0,001 моль/кг, б) 0,01 моль/кг, в) 0,10 моль/кг и г) 1,0 моль/кг.

Метод. Просто подставляем соответствующие величины в уравнение (11.2.8). Для 1:1-электролита (т. е. для $z_+ = 1$ и $z_- = -1$) ионная сила равна моляльности, так как при $m_+ = m_-$ уравнение (11.2.6) упрощается до $I = m$.

Ответ. Плотность растворителя $\rho = 1,0 \cdot 10^3$ кг/м³, а относительная диэлектрическая проницаемость равна 78. Отсюда

$$\begin{aligned} r_D^2 &= \frac{[8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/(\text{Н} \cdot \text{м}^2)] \times 78 \times [8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times (298 \text{ К})}{2 \times (1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3) \times (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})^2 \times (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 \times I} = \\ &= 9,21 \cdot 10^{-20} (I, \text{ моль/кг})^{-1} \text{ м}^2. \end{aligned}$$

Следовательно, получаются такие результаты:

m , моль/кг	0,001	0,01	0,1	1,0
r_D , нм	9,6	3,0	0,96	0,30

Комментарий. Если рассматривать r_D как среднюю величину r , использованную в предыдущем примере (стр. 354), то можно видеть, что представление экспоненты в укороченном виде, использованное в теории Дебая, справедливо только

для концентраций значительно меньших, чем 0,01 моль/кг. Обсуждение на стр. 358 подтвердит, что r_D можно интерпретировать как среднее расстояние между зарядами [см. замечания, следующие за уравнением (11.2.9) на стр. 358]. Отметим, что важную роль в расширении области применимости теории играет высокая диэлектрическая проницаемость воды.

Перед тем как использовать эти результаты, необходимо выяснить, имеет ли выражение для расстояния экранирования, или *дебаевского расстояния*, r_D , правдоподобные свойства. Видно, что оно *увеличивается с увеличением температуры*. Это понятно, так как тепловое движение разрушает ионную атмосферу и, следовательно, ослабляет ее экранирующий эффект. Дебаевское расстояние *увеличивается с увеличением диэлектрической проницаемости*. Это согласуется с уменьшением ион-ионного взаимодействия, происходящим при увеличении K_T : центральный ион не в состоянии увлечь за собой атмосферу, если K_T велика. Дебаевское расстояние *уменьшается с увеличением концентрации ионов*. За концентрационную зависимость отвечает ионная сила I , которая возрастает с ростом концентрации. Например, в случае (1,1)-электролита (для которого $z_+=1$ и $|z_-|=1$) ионная сила $I = \frac{1}{2}(m_+ + m_-) = m$, где m — моляльность растворенного вещества (заметим, что $m_+ = m_-$ вследствие электрической нейтральности). Для (1,2)-электролита, который дает ионы $2M^+ + X^{2-}$, ионная сила m моляльного раствора равна $I = \frac{1}{2}(m_+ + 4m_-) = 3m$, так как $m_- = m$, а $m_+ = 2m$. Соотношение между ионной силой и концентрацией приведено в табл. 11.2.

Следует ожидать уменьшения дебаевского расстояния (увеличения экранирования) с увеличением ионной силы: чем выше концентрация ионов, тем эффективнее экранирование. Более того, даже при низкой концентрации высокозаряженных ионов может до-

Таблица 11.2

Ионная сила и моляльность

Ионная сила I связана с моляльностью m соотношением $I = km$, где k — число, зависящее от валентности ионов в растворе. В таблице даются значения k для ионов с разным зарядовым числом. Все значения получены из определения ионной силы по уравнению (11.2.6)

	X ⁻	X ²⁻	X ³⁻	X ⁴⁻
M ⁺	1	3	6	10
M ²⁺	3	4	15	12
M ³⁺	6	15	9	42
M ⁴⁺	10	12	42	16

Например, ионная сила соли M_2X_3 , которая рассматривается как $M_2^{3+}X_3^{2-}$, при моляльности m равна $15m$.

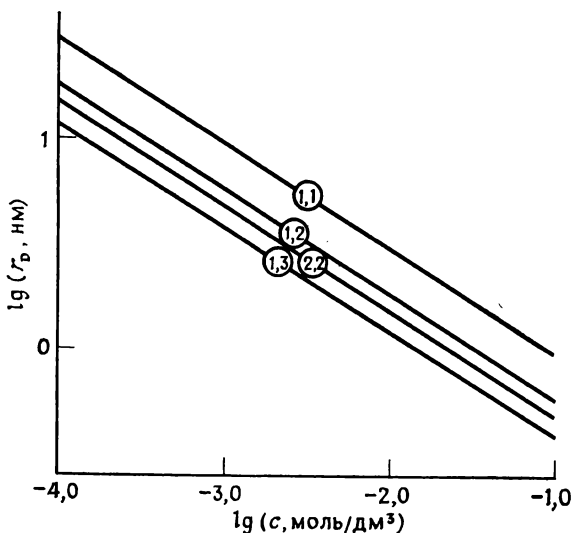


Рис. 11.5. Дебаевское расстояние для разных ионных растворов.

стигаться эффективное экранирование. В этом состоит физическая причина того факта, что постоянная экранирования зависит от ионной силы (которая, вследствие того что z_j находится в квадрате, подчеркивает роль заряда, а не просто концентрации).

Величина дебаевского расстояния зависит от относительной диэлектрической проницаемости среды. При простейшем приближении диэлектрическую проницаемость берут равной соответствующей величине в массе растворителя. Это справедливо, когда среднее расстояние между ионами достаточно велико и вмещает много молекул растворителя, однако зависимость нарушается при более высоких концентрациях. На рис. 11.5 показана зависимость дебаевского расстояния от концентрации для разных электролитов. Если предположить, что относительная диэлектрическая проницаемость вблизи иона равна диэлектрической проницаемости в массе растворителя, когда по крайней мере десять молекул воды разделяют ионы, то можно видеть, что это приближение неприемлемо для концентраций, значительно превышающих 10^{-3} моль/кг.

Коэффициент активности. Для расчета коэффициента активности нужно определить электрическую работу заряжения центрального иона, когда он уже окружен ионной атмосферой.

Рассмотрим работу приобретения заряда dq точкой, электрический потенциал в которой равен ϕ . Как показано в приложении,

$$d\omega_e = \phi dq.$$

Следовательно, общая работа заряджения 1 моля ионов равна

$$w_e = L \int_0^{q_i} \phi dq,$$

где q_i — конечный заряд в интересующей нас точке. В этом выражении ϕ — потенциал в месте расположения центрального иона (интересующего нас иона), который может быть приписан окружающей его атмосфере. Согласно уравнению (11.2.4) потенциал в некоторой точке, обусловленный ионной атмосферой, равен

$$\phi_{\text{атмос}}(r) = \phi_i(r) - \phi_{\text{цент.ион}}(r) = (z_i e / 4\pi\epsilon_0 K_r) \left\{ \frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r} \right\}.$$

Величина этого потенциала в месте расположения центрального иона может быть определена при условии, что r равно нулю; тогда

$$\begin{aligned} \phi_{\text{атмос}}(0) &= (z_i e / 4\pi\epsilon_0 K_r) \left\{ \frac{1 - r/r_D + r^2/2r_D^2 + \dots}{r} - \frac{1}{r} \right\}_{r \rightarrow 0} = \\ &= (-z_i e / 4\pi\epsilon_0 K_r) (1/r_D). \end{aligned} \quad (11.2.9)$$

Этот анализ приводит к другой интерпретации дебаевского расстояния: потенциал у центрального иона с зарядом $z_i e$, обусловленный ионной атмосферой, эквивалентен потенциалу, вызванному зарядом $-z_i e$, помещенным на расстоянии r_D .

Теперь можно определить работу, необходимую для приобретения центральным ионом полного заряда. Если заряд центрального иона равен q , а не $z_i e$, то уравнение (11.2.9) необходимо видоизменить, заменив $z_i e$ на q . В процессе заряджения q переходит от начального значения (нуль) к конечному ($z_i e$). Поэтому требуемая работа равна

$$w_e = L \int_0^{z_i e} (-q / 4\pi\epsilon_0 K_r r_D) dq = -z_i^2 e^2 L / 8\pi\epsilon_0 K_r r_D. \quad (11.2.10)$$

Из уравнения (11.2.1) следует, что коэффициент активности ионов типа i равен

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 e^2 L / 8\pi\epsilon_0 K_r r_D RT.$$

Пример. В примере на стр. 351 мы видели, что электрическая работа заряджения раствора электролита от гипотетического незаряженного состояния равна $-0,26$ кДж/моль в случае хлорида калия при концентрации 0,01 моль/кг. Покажите, что теория Дебая — Хюккеля предсказывает правильный порядок величины этого параметра.

Метод. Работа дается уравнением (11.2.10). Величина r_D для 0,01 моль/кг водного раствора 1:1-электролита была рассчитана на стр. 355: $r_D=3,0$ нм.

Ответ. Из уравнения (11.2.10) имеем

$$\omega_e = \frac{-(1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 \times (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})}{8\pi [8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/(\text{Н} \cdot \text{м}^2)] \times 78 \times (3,0 \cdot 10^{-9} \text{ м})} = -0,296 \text{ кДж/моль}.$$

Комментарий. Величины находятся в хорошем согласии, из чего следует, что теория Дебая — Хюккеля применима к данной концентрации.

Теперь можно рассчитать средний коэффициент активности для ионного раствора, образованного из M_pX_q :

$$\ln \gamma_{\pm} = (1/n) (p \ln \gamma_+ + q \ln \gamma_-) = -(1/n) (e^2 L / 8\pi \epsilon_0 K_r r_D RT) (pz_+^2 + qz_-^2),$$

где $n=p+q$. Но для нейтрального раствора $pz_+ + qz_- = 0$, и поэтому

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| (Le^2 / 8\pi \epsilon_0 K_r r_D RT).$$

В последнее уравнение можно подставить выражение для r_D [уравнение (11.2.8)]. После перевода в десятичные логарифмы получим

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -1,825 \cdot 10^6 |z_+ z_-| \left\{ \frac{(I, \text{ моль/кг}) \times (\rho, \text{ г/см}^3)}{K_r^3 (T, \text{ К})^3} \right\}^{1/2} = \\ &= -A |z_+ z_-| (I, \text{ моль/кг})^{1/2}. \end{aligned}$$

Для воды при 25 °С, когда плотность равна 0,997 г/см³ и относительная диэлектрическая проницаемость составляет 78,54, значение A равно 0,509. Таким образом, получаем *предельный закон Дебая — Хюккеля* для воды:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| (I, \text{ моль/кг})^{1/2}. \quad (11.2.11)$$

Название «предельный закон» используется по той же причине, что и в случае уравнения идеального газа. Для ионных растворов произвольной концентрации коэффициенты активности могут отличаться от определенных по уравнению (11.2.11), однако следует ожидать, что все растворы удовлетворяют этому выражению в пределах достаточно низких концентраций. Так должно быть, если положенная в основу модель корректна и принятые приближения приемлемы. Чтобы проверить это, обратимся к эксперименту.

Экспериментальная проверка, усовершенствования и расширения границ применения. Здесь мы рассмотрим результаты измерения коэффициентов активности. Техника измерений будет описана в следующей главе и частично в задачах в конце этой главы. На рис. 11.6 показано, как наблюдаемые активности электролитов, содержащих ионы с различным зарядовым числом, зависят от квадратного корня из ионной силы, и проведено сравнение этой зависимости с теоретическими кривыми, основанными на уравнении (11.2.11). Заметно соответствие при низких концентрациях (менее

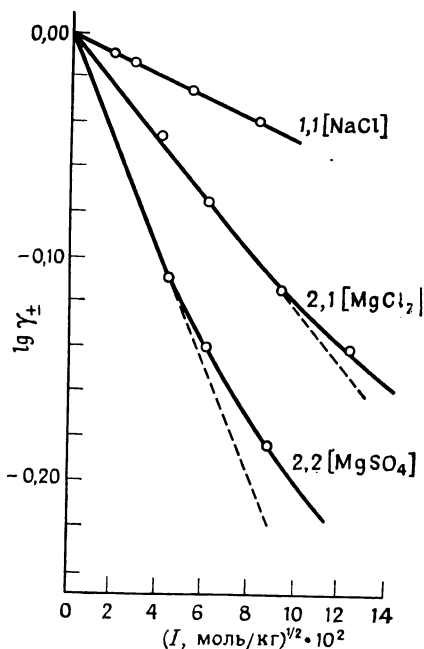


Рис. 11.6. Зависимость коэффициента активности от концентрации для электролитов, содержащих ионы с разным зарядовым числом, и предсказания предельного закона Дебая — Хюккеля.

10^{-2} или 10^{-3} моляльной концентрации в зависимости от зарядового числа), что убеждает в применимости модели. Тем не менее выше этих концентраций отклонение от теоретических кривых значительно, следовательно, приближения, сделанные при расчетах по Дебаю — Хюккелю, приемлемы только для очень низких концентраций. Некоторые экспериментальные данные приведены в табл. 11.3.

Что это за приближения и как их можно удалить? Было сделано четыре принципиальных предположения: 1) использовалась относительная диэлектрическая проницаемость в массе растворителя; 2) не учитывались размеры ионов, которые рассматривались как точки; 3) сферически-симметричное уравнение Пуассона комбинировалось с уравнением Больцмана, и это выражение линеаризовалось; 4) причина отклонения от идеальности приписывалась только кулоновскому взаимодействию.

Проще всего исключить предположение о пренебрежимости размерами ионов. В случае (1,1)-электролитов $r_D \approx 100$ ионных радиусов при 10^{-4} моляльной концентрации, но $r_D \approx 10$ ионных радиусов при 10^{-1} моляльной концентрации. Это указывает, что предположение о точечных ионах приемлемо даже при умеренных концентрациях (выше 10^{-2} моляльной концентрации). Если считать, что ионы имеют радиус r_i , то можно ожидать, что экранированный кулоновский потенциал будет уменьшаться по закону

$$\phi(r) = A' (1/r) \exp \{-(r-r_i)/r_D\} \quad (r \geq r_i)$$

(A' — некоторая постоянная). Из этого следует, что на поверхности иона, когда $r=r_i$, разрешен потенциал полной, кулоновской силы, а экранирование действует только за пределами этого расстояния.

Таблица 11.3

Средние коэффициенты активности в водных растворах при 25 °С

<i>m</i> , моль/кг	HCl	KCl	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	LaCl ₃	In ₂ (SO ₄) ₃
0,001	0,966	0,966	0,888	—	0,853	—
0,005	0,930	0,927	0,789	0,643	0,716	0,16
0,01	0,906	0,902	0,732	0,545	0,637	0,11
0,05	0,833	0,816	0,584	0,341	0,417	0,035
0,10	0,798	0,770	0,524	0,266	0,356	0,025
0,50	0,769	0,652	0,510	0,155	0,303	0,014
1,00	0,811	0,607	0,725	0,131	0,583	—
2,00	1,011	0,577	—	0,125	0,954	—

Выбор этого потенциала изменяет выражение для работы заряджения центрального иона, поскольку теперь заряд относится к поверхности иона, где потенциал равен $\phi(r_i)$. Та же последовательность преобразований, которая привела к уравнению (11.2.11), в данном случае дает

$$\lg \gamma_{\pm} = - \left\{ \frac{A}{(1 + r_i/r_D)} \right\} |z_+ z_-| (I, \text{ моль/кг})^{1/2}. \quad (11.2.12)$$

Дебаевское расстояние, которое входит в знаменатель, тоже обратно пропорционально квадратному корню из ионной силы [уравнение (11.2.8)], и поэтому

$$\lg \gamma_{\pm} = - \left\{ \frac{A}{1 + A^* (I, \text{ моль/кг})^{1/2}} \right\} |z_+ z_-| (I, \text{ моль/кг})^{1/2}, \quad (11.2.13)$$

где A^* — другая постоянная.

Когда раствор очень разбавлен, знаменатель в последнем уравнении почти равен единице, и оно превращается в предельный закон. Критерием для этого является неравенство $r_i \ll r_D$, которое эквивалентно предположению о пренебрежимо малом размере ионов. Когда концентрация возрастает до точки, где r_i мал, но уже не пренебрежимо мал по сравнению с r_D ($r_i \approx r_D/10$), с помощью приближения $(1+x)^{-1} \approx 1-x$ получаем

$$\lg \gamma_{\pm} \approx -A |z_+ z_-| (I, \text{ моль/кг})^{1/2} + AA^* |z_+ z_-| (I, \text{ моль/кг}). \quad (11.2.14)$$

Это уравнение предсказывает, что отклонения от предельного закона должны соответствовать увеличению коэффициента активности (второй, новый член положителен). Это обуславливает загиб вверх линии на рис. 11.6. Уравнение можно подогнать под наблюдаемые кривые, выбрав подходящее значение постоянной A^* , которую лучше рассматривать как переменный параметр. Кривая, полученная таким путем, изображена на рис. 11.7. Ясно, что уравнение (11.2.14) дает величину коэффициента активности в обла-

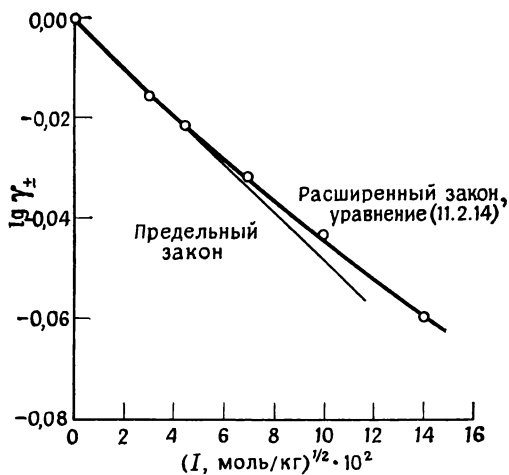


Рис. 11.7. Расширенная теория Дебая — Хюккеля, учитывающая размер ионов.

сти умеренно разбавленных растворов; однако примерно для одномолярных концентраций это уравнение неприменимо.

Было сделано несколько попыток улучшить предельный закон, но действительная проблема лежит глубоко в структуре самой модели. Основной недостаток состоит в использовании комбинации

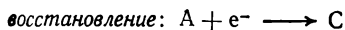
распределения Больцмана с уравнением Пуассона. Цель этой комбинации — показать, что потенциал, возникающий из распределения заряда $\rho(r)$, является не суммой потенциалов, обусловленных отдельными зарядами, а некоторой усложненной экспоненциальной функцией. Это противоречит электростатике, которая требует, что при наличии ряда заряженных частиц потенциал просто равен сумме или линейной суперпозиции потенциалов, обусловленных каждой частицей. Предельный закон соблюдается потому, что экспоненциальная функция разлагается в ряд и остается только первый, линейный член. Следовательно, любая попытка объяснить теорию активности ионов на основании уравнения Пуассона — Больцмана при высоких концентрациях обречена, так как она противоречит принципам электростатики.

Еще предстоит создать самосогласованную теорию ионных растворов. Эта теория, вероятно, будет базироваться на динамическом рассмотрении ионов в растворе, и она может быть выведена методом, используемым для объяснения свойств плазмы (ионизированных газов), которая имеет первостепенное значение для понимания контролируемого расщепления ядер и энергетических процессов в ракетах. Пока такая теория не создана, мы будем пользоваться предельным законом Дебая — Хюккеля [уравнение (11.2.11)] или расширенной теорией [уравнение (11.2.14)] и учтем, что предсказания теории верны только для низких концентраций.

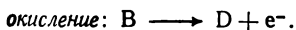
11.3. Роль электродов

Электрод может действовать как источник или как приемник электронов. Большое число реакций типа $A + B \rightleftharpoons C + D$ можно рассматривать как включающие стадию *восстановления* (т. е. присо-

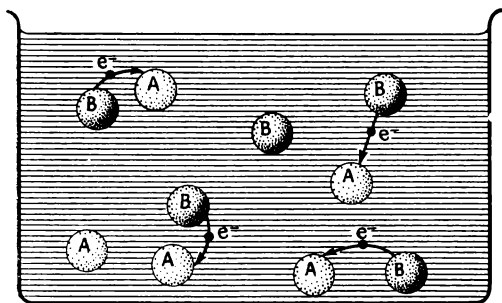
единение электронов)



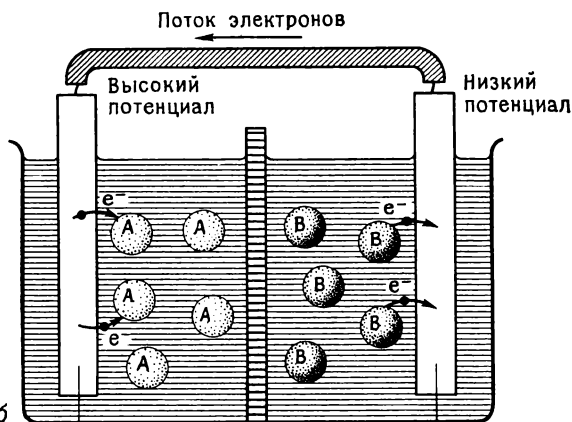
или окисления (т. е. отдачу электронов)



Одним из путей для осуществления этой реакции является смешение реагентов А и В, тогда электрон, отдаваемый на стадии окисления В, перейдет к расположенному рядом соединению А. В массе реакционной смеси пространственное направление переходов электрона неупорядоченно (рис. 11.8, а), и переходы проис-



а



б

Реакция приводит к положительному потенциалу на электроде

Реакция приводит к отрицательному потенциалу на электроде

Рис. 11.8. а — переходы электрона в массе окислительно-восстановительной системы; б — направленная природа электронных переходов в электрохимической ячейке.

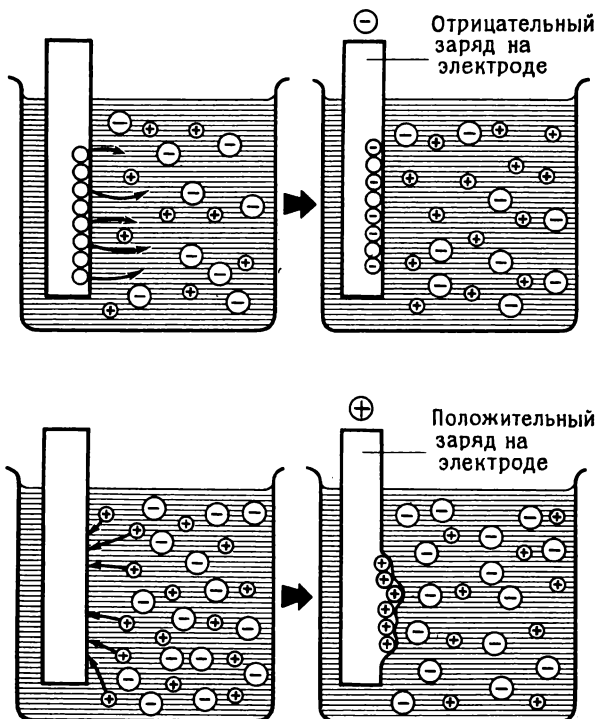


Рис. 11.9. Изменение зарядов на поверхности электрода.

ходят без проделывания полезной работы (кроме pV -работы по расширению или сжатию системы). Другой путь осуществления реакции заключается в разделении соединений А и В, но в связывании их электрической цепью (рис. 11.8, б). В этом случае В сбрасывает свой электрон в один электрод, а А отбирает свой от другого электрода. Два электрода этой ячейки необходимо соединить проволокой, чтобы электроны, отдаваемые В, могли переходить к А. При протекании реакции во внешней цепи появляется электрический ток, который можно использовать для производства работы.

Если от одного электрода ячейки к другому течет электрический ток, то это указывает, что два электрода находятся при разных электрических потенциалах. Чтобы протекала реакция, вещество А отбирает электроны от своего электрода: это приводит к появлению общего положительного заряда на электроде, так как заряд катионов в электроде больше не компенсируется зарядом «моря» электронов. На другом электроде наблюдается противополо-

ложный эффект: отдача электронов веществом В генерирует избыточный отрицательный заряд на электроде. Поверхностный положительный заряд, приобретенный электродом А, имеет более высокую энергию, чем положительный заряд электрода В, и поэтому электрический потенциал у А выше (более положительный), чем потенциал у В.

Рассмотрим, что происходит, когда один металлический электрод М погружают в раствор, содержащий соответствующие ионы металла M^{+z} . Ситуация иллюстрируется на рис. 11.9. В зависимости от природы раствора может произойти одно из двух. Ионы, составляющие решетку металла, могут вырваться из металла и перейти в раствор в виде ионов M^{+z} . Каждый раз, как ион выходит из электрода, в электроде остается z электронов, и поэтому этот процесс растворения приводит к отрицательно заряженному электроду. Такой процесс не продолжается бесконечно, так как на электроде возникает отрицательный заряд и работа выхода катиона вскоре становится слишком большой. Очень быстро электрод заряжается отрицательно, и на нем устанавливается динамическое равновесие



Другой процесс состоит в том, что катионы в растворе принимают электроны от электрода; образующиеся при этом нейтральные атомы М остаются на поверхности электрода. Это эквивалентно конденсации катионов металла на поверхности металла и сообщается электроду положительный заряд. Работа притяжения катионов из раствора, отрицательный заряд которого все более увеличивается (так как остаются отрицательные анионы), и подвода их к положительно заряженной поверхности становится очень большой, и достигается равновесие (11.3.1), но на этот раз с положительным зарядом на электроде.

Изменение заряда на электроде для внешнего наблюдателя проявляется как изменение его электрического потенциала. Если наблюдатель сравнивает работу переноса положительного поверхностного заряда из бесконечности, то он обнаружит, что для переноса его к электронодефицитному куску металла необходимо затратить больше работы, чем для переноса к незаряженному куску. Можно сказать, что электрический потенциал электронодефицитного электрода больше, чем потенциал нейтрального электрода. Аналогично для приобретения положительного поверхностного заряда электроноизбыточным электродом нужно затратить меньше работы, чем для приобретения заряда нейтральным электродом, и поэтому электрический потенциал первого электрода меньше, чем второго.

Электрохимический потенциал. В разделе, посвященном активности ионов, мы видели, что электрический потенциал ионной атмос-

сферы вблизи иона вносит вклад в химический потенциал последнего. Если в основной массе установлен некоторый электрический потенциал, то следует ожидать подобного изменения химического потенциала. Это можно проверить другим путем. Химический потенциал измеряет полезную работу*, которую можно получить. При добавлении заряженной частицы в систему с электрическим потенциалом ϕ произведенная работа отличается от случая, когда потенциал равен нулю. Перенос 1 моля зарядов величиной $z_1 e$ в область, где потенциал равен ϕ , включает дополнительное количество работы $z_1 \phi L$. Следовательно, химический потенциал в заряженной фазе $\bar{\mu}_i$ связан с химическим потенциалом в незаряженной фазе μ_i соотношением

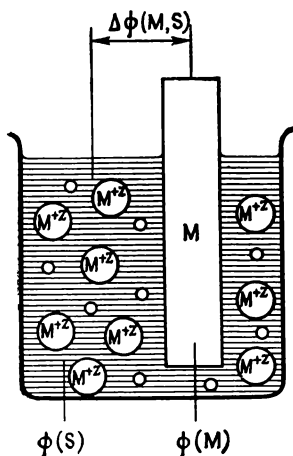
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + L z_1 e \phi = \mu_i + z_1 F \phi. \quad (11.3.2)$$

Величина $\bar{\mu}_i$ называется *электрохимическим потенциалом*, а eL , которая с этого момента будет обозначаться как F , называется *фарадеем* ($1F = 96\,485$ Кл/моль).

Рассмотрим положительный ион ($z_1 e$ положительно) в фазе с потенциалом ϕ . Если потенциал положителен, то ион будет проявлять повышенную тенденцию к выходу из этой фазы. Если потенциал отрицателен, то ион стабилизируется и имеет пониженную тенденцию к выходу. Первый случай соответствует увеличенному химическому потенциалу, а второй — уменьшенному химическому потенциалу. При равновесии химический потенциал каждого компонента системы в каждой фазе один и тот же. Когда различные фазы имеют разные электрические потенциалы, это утверждение необходимо выразить через электрохимические потенциалы. Таким образом, *при равновесии электрохимический потенциал каждого компонента должен быть одним и тем же в каждой фазе*. В этом состоит принципиальное видоизменение работы по сравнению с предыдущими главами, необходимое для рассмотрения свойств заряженных частиц.

Межфазная разность потенциалов.

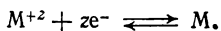
Чтобы выяснить, как применять электрохимический потенциал, рассмотрим простейший тип электрода. Электрод типа металл|ион металла изображен на рис.



* Не включающую pV -работу. — Прим. перев.

Рис. 11.10. Электрические потенциалы на межфазной границе электрод — электролит.

11.10; он обозначается как $M^{+z}|M$. Можно привести множество примеров электродов такого типа, например серебряный электрод в контакте с раствором нитрата серебра или медь в контакте с сульфатом меди. Между ионами M^{+z} в растворе, атомами металла и электронами в твердом электроде имеется равновесие:



При равновесии электрохимические потенциалы «реагентов» и «продуктов» равны, поэтому

$$\bar{\mu}_{M^{+z}}(S) + z\bar{\mu}_{e^-}(M) = \bar{\mu}_M(M), \quad (11.3.3)$$

где $\bar{\mu}(S)$ — электрохимический потенциал в растворе, а $\bar{\mu}(M)$ — электрохимический потенциал в металлическом электроде.

В данном случае ионы M^{+z} находятся в растворе, где электрический потенциал равен $\phi(S)$, а электроны и атомы металла — в металлическом электроде, где электрический потенциал равен $\phi(M)$. Условие равновесия [уравнение (11.3.3)] выражается через электрические потенциалы следующим образом:

$$\{\mu_{M^{+z}}(S) + zF\phi(S)\} + z\{\mu_{e^-}(M) - F\phi(M)\} = \mu_M(M).$$

(Электрохимический потенциал атомов M такой же, как их химический потенциал, поскольку они не заряжены.) Следовательно, при равновесии *разность электрических потенциалов* между раствором и металлом равна

$$\Delta\phi(M, S) = \phi(M) - \phi(S) = (1/zF) \{\mu_{M^{+z}}(S) + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)\}. \quad (11.3.4)$$

Первое, что нужно сделать, — это установить, что данное уравнение описывает ожидаемое поведение. Если химический потенциал катионов в растворе велик, то приведенное выше выражение положительно. Высокий химический потенциал означает сильную тенденцию ионов к выходу из фазы, в данном случае из раствора в электрод. Это направление миграции придает электроду положительный заряд, а его потенциал становится положительным относительно раствора. Это и в самом деле предсказывает последнее уравнение. Если электрод имеет тенденцию растворяться и образовывать катионы, то следует ожидать появления на нем противоположного заряда. Это происходит, когда химический потенциал атомов электрода высок, и уравнение (11.3.4) действительно предсказывает, что потенциал электрода в данном случае должен становиться ниже потенциала раствора.

Потенциал электрода зависит от концентрации ионов M^{+z} , при существующих в растворе. Эту зависимость можно вывести из уравнения (11.3.4), выражая химический потенциал ионов через их активность, так как тогда

$$\Delta\phi(M, S) = (1/zF) \{\mu_{M^{+z}}^\circ + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)\} + (RT/zF) \ln a_{M^{+z}}. \quad (11.3.5)$$

Это выражение можно упростить. Химические потенциалы чистых элементов в их стандартных состояниях равны нулю (стр. 294), и поэтому для чистого электрода $\mu_M(M) = 0$. Далее, пусть концентрация раствора будет такой, чтобы активность ионов M^{+z} была равна единице. Тогда разность потенциалов на поверхности раздела металл — раствор будет

$$\Delta \phi^\circ(M, S) = (1/zF) \{ \mu_{M^{+z}}^\circ + z\mu_{e^-}(M) \}.$$

Это разность стандартных потенциалов межфазной границы (отсюда и индекс «°» у $\Delta \phi$). Раз она известна, разность потенциалов для любой другой активности ионов можно предсказать, комбинируя ее с уравнением (11.3.5):

$$\Delta \phi(M, S) = \Delta \phi^\circ(M, S) + (RT/zF) \ln a_{M^{+z}}. \quad (11.3.6)$$

Можно проверить, что это уравнение дает физически приемлемые предсказания. Так, когда активность ионов в растворе возрастает (например, при повышении их концентрации), усиливается тенденция ионов к выходу из раствора. Это приводит к положительному заряду на электроде и к увеличению его электрического потенциала относительно раствора. Последнее уравнение соответствует этой картине, поскольку оно предсказывает, что при увеличении $a_{M^{+z}}$ разность потенциалов $\Delta \phi(M, S)$ возрастает.

Выражения для разности потенциалов удобно перевести в логарифмы по основанию 10, используя тождество $\ln x = 2,3026 \lg x$. При комнатной температуре $2,3026 RT/F = 0,05915$ В. Следовательно, изменение активности в 10 раз изменяет разность потенциалов $\Delta \phi$ на 59,15 мВ при $z = 1$.

11.4. Электрический потенциал на поверхности раздела фаз

Разность потенциалов с разных сторон поверхности раздела при равновесии можно связать с электрохимическими потенциалами имеющихся частиц. На стр. 367 мы видели, как это делается в случае электрода металл|ион металла, а теперь рассмотрим другие случаи.

Электрод газ|инертный металл. Конструкция электрода газ|инертный металл приведена на рис. 11.11. Инертный металл служит источником или приемником электронов, но не участвует в реакции. Газ барботируется у поверхности электрода, помещенного в раствор ионов, соответствующих газу. Например, если газ — хлор, то раствор должен содержать ионы Cl^- , а если водород, то раствор должен содержать ионы H^+ . Электрод обозначается как $G^\pm | G_2 | Pt$ или $G^\pm | G_2, Pt$ (если инертный металл — платина), и в

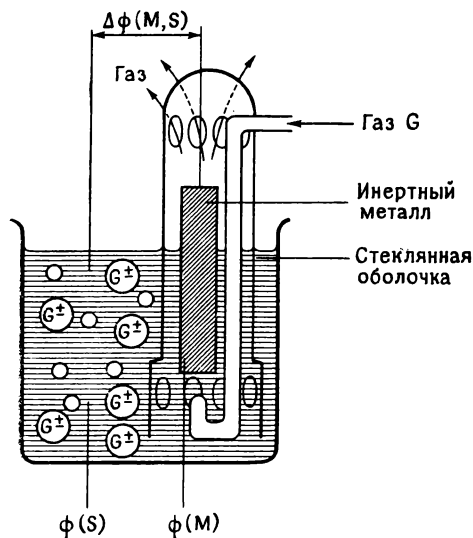
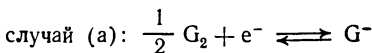
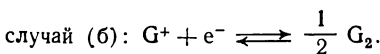


Рис. 11.11. Электрод газ|инертный металл.

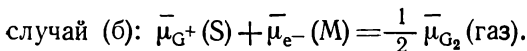
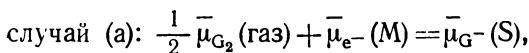
каждом случае равновесие можно представить в виде



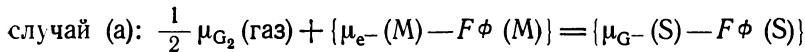
или



Условия равновесия таковы:

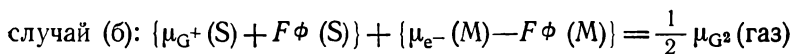


Газы, являясь незаряженными, имеют электрохимические потенциалы, равные их химическим потенциалам. Ионы находятся в растворе, где электрический потенциал равен $\phi(\text{S})$, а электроны — в инертном металле, где потенциал равен $\phi(\text{M})$. Выражая электрохимические потенциалы через эти потенциалы и химические потенциалы, получаем



или

$$\Delta\phi(\text{M}, \text{S}) = \phi(\text{M}) - \phi(\text{S}) = (1/F) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{\text{G}_2}(\text{газ}) + \mu_{e^-}(\text{M}) - \mu_{\text{G}^-}(\text{S}) \right\}; \quad (11.4.1a)$$



или

$$\Delta\phi(\text{M}, \text{S}) = -(1/F) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{\text{G}_2}(\text{газ}) - \mu_{e^-}(\text{M}) - \mu_{\text{G}^+}(\text{S}) \right\}. \quad (11.4.1б)$$

Эти выражения можно улучшить, выразив химические потенциалы газа и ионов через летучесть и активность. Подстановка

$$\mu_{G_2}(\text{газ}) = \mu_{G_2}^\circ + RT \ln (f_{G_2}, \text{ атм}),$$

$$\mu_{G^+}(\text{S}) = \mu_{G^+}^\circ + RT \ln a_{G^+},$$

$$\mu_{G^-}(\text{S}) = \mu_{G^-}^\circ + RT \ln a_{G^-}$$

дает

$$\text{случай (а): } \Delta \phi(M, S) = (1/F) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{G_2}^\circ + \mu_{e^-}(M) - \mu_{G^-}^\circ(S) \right\} + \\ + (RT/F) \ln (f_{G_2}^{1/2}/a_{G^-}),$$

$$\text{случай (б): } \Delta \phi(M, S) = -(1/F) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{G_2}^\circ - \mu_{e^-}(M) - \mu_{G^+}^\circ(S) \right\} - \\ - (RT/F) \ln (f_{G_2}^{1/2}/a_{G^+}).$$

(Для ясности f атм сокращено до f .)

Когда газ имеет единичную летучесть, а ионы — единичную активность, разность потенциалов на поверхности раздела металл—раствор имеет свое стандартное значение $\Delta \phi^\circ(M, S)$. Межфазная разность потенциалов при любой летучести и активности может быть рассчитана из следующих равенств:

$$\text{случай (а): } \Delta \phi(M, S) = \Delta \phi^\circ(M, S) + (RT/F) \ln (f_{G_2}^{1/2}/a_{G^-}), \quad (11.4.2a)$$

$$\text{случай (б): } \Delta \phi(M, S) = \Delta \phi^\circ(M, S) - (RT/F) \ln (f_{G_2}^{1/2}/a_{G^+}). \quad (11.4.2б)$$

Смысл этих уравнений можно проверить. Рассмотрим случай (а), в котором газ находится в равновесии с раствором отрицательных ионов. Повышение активности отрицательных ионов G^- увеличивает их тенденцию разряжаться на электроде. Это показывает, что следует ожидать сдвига потенциала электрода к более отрицательным значениям. Поскольку a_{G^-} находится в знаменателе логарифмического члена, уравнение (11.4.2a) действительно предсказывает, что $\Delta \phi(M, S)$ уменьшается (становится более отрицательной) при возрастании a_{G^-} . Противоположный эффект ожидается для равновесия с участием положительных ионов, и это подтверждается изменением знака при переходе от уравнения (11.4.2a) к уравнению (11.4.2б).

Пример (вопрос 8). Около платинового электрода, погруженного в раствор хлорида натрия, барботируется хлор. Найдите изменение разности потенциалов на границе раздела металл—раствор при увеличении давления хлора от 1 до 2 атм.

Метод. Изменение выражается уравнением (11.4.2a). Активность хлора остается постоянной; можно предположить, что хлор при рассматриваемых давлениях ве-

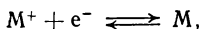
дет себя идеально, и поэтому летучесть можно заменить на давление.

$$\begin{aligned} \text{Ответ. } \Delta \phi (2 \text{ атм}) - \Delta \phi (1 \text{ атм}) &= (RT/F) \ln (2 \text{ атм}/1 \text{ атм})^{1/2} = \\ &= (0,059 \text{ В}) \times \frac{1}{2} \lg 2 = 0,0089 \text{ В, т. е. } 8,9 \text{ мВ.} \end{aligned}$$

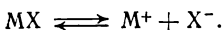
Комментарий. Разность потенциалов увеличивается с ростом давления газа, так как равновесие $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ сдвинуто вправо (в сторону Cl^-), и отрыв электронов от электрода делает потенциал более положительным.

Электрод ион|нерастворимая соль|металл. Конструкция этого электрода приведена на рис. 11.12. Он состоит из металла M , покрытого слоем нерастворимой соли MX , который помещается в раствор, содержащий анионы X^- . Электрод обозначается как $X^-|\text{MX}|M$ или $X^-|\text{MX}, M$. Обычный пример — это электрод серебра|хлорид серебра|хлорид-ион (хлорсеребряный электрод), который детально рассматривается ниже. Важность электрода такого типа обусловлена зависимостью его межфазного потенциала от активности *аниона* X^- в растворе.

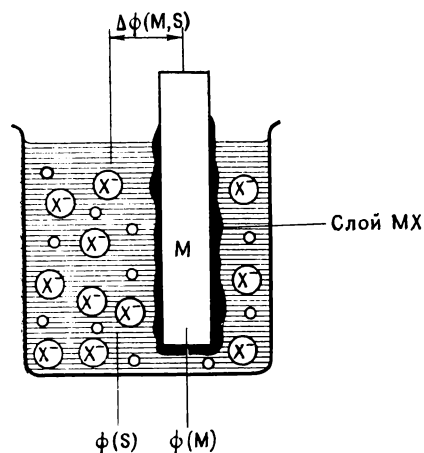
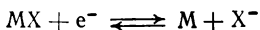
Электрод можно представить как систему двух поверхностей раздела: одна между металлическим электродом и ионами металла в нерастворимой соли:



а другая между анионами X^- в растворе и анионами X^- в покрывающей электрод нерастворимой соли:



Общее равновесие



устанавливается, когда

$$\bar{\mu}_{\text{MX}} + \bar{\mu}_{e^-}(M) = \bar{\mu}_M(M) + \bar{\mu}_{X^-}(S).$$

Электрохимический потенциал соли MX такой же, как ее химический потенциал, так как она электрически нейтральна, а потенциалы металла и раствора равны соответственно $\phi(M)$ и

Рис. 11.12. Электрод металл|нерастворимая соль|ион.

$\phi(S)$. Следовательно, последнее уравнение превращается в

$$\mu_{MX} + \mu_{e^-}(M) - F\phi(M) = \mu_M(M) + \mu_{X^-}(S) - F\phi(S)$$

или

$$\Delta\phi(M, S) = (1/F) \{ \mu_{MX} + \mu_{e^-}(M) - \mu_{X^-}(S) - \mu_M(M) \}.$$

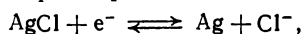
Химический потенциал чистого элемента равен нулю, т. е. $\mu_M(M) = 0$. Нерастворимая соль — это чистая твердая фаза, и поэтому она находится в своем стандартном состоянии, где ее химический потенциал равен μ_{MX}° . Химический потенциал иона X^- можно выразить через его активность обычным путем. Следовательно, межфазная разность потенциалов между металлом и раствором равна

$$\Delta\phi(M, S) = (1/F) \{ \mu_{MX}^\circ + \mu_{e^-}(M) - \mu_{X^-}^\circ(S) \} - (RT/F) \ln a_{X^-}.$$

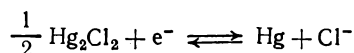
Стандартная разность потенциалов получается тогда, когда анион X^- имеет единичную активность. Таким образом, разность потенциалов в общем случае равна

$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\circ(M, S) - (RT/F) \ln a_{X^-}. \quad (11.4.3)$$

Как и предполагается, разность потенциалов зависит от активности анионов в растворе. Например, электрод $Cl^- | AgCl | Ag$, в котором происходит общая реакция



имеет разность потенциалов, зависящую от активности хлорид-иона. Аналогично ведет себя *каломельный электрод* $Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg$; в этом случае общая равновесная реакция имеет вид



и ее потенциал зависит от активности Cl^- .

Пример (вопрос 9). Рассчитайте изменение разности потенциалов между электродом серебро|хлорид серебра и раствором, насыщенным хлоридом серебра, происходящее при добавлении избытка 0,01 моль/кг раствора хлорида натрия.

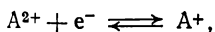
Метод. Разность потенциалов определяется концентрацией хлорид-иона в соответствии с уравнением (11.4.3). Когда присутствует только хлорид серебра, концентрация хлорид-иона очень низка (10^{-5} моль/кг), но при добавлении хлорида натрия она резко возрастает до 0,01 моль/кг. При этой концентрации коэффициент активности равен 0,889.

$$\begin{aligned} \text{Ответ. } \Delta\phi(10^{-2} \text{ моль/кг}) - \Delta\phi(10^{-5} \text{ моль/кг}) &= \\ &= -(0,059 \text{ В}) \lg(0,01 \times 0,889/10^{-5}) = -0,17 \text{ В}. \end{aligned}$$

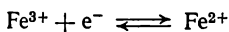
Комментарий. С помощью этого метода можно измерить растворимость хлорида серебра. В следующей главе (разд. 12.4) мы увидим, как это делается.

Окислительно-восстановительные электроды. В общем смысле все электроды связаны с процессами восстановления (принятие элект-

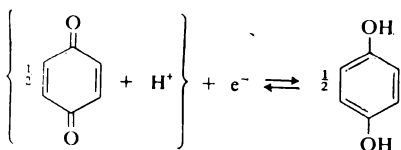
трона) и окисления (отдача электрона), но термин окислительно-восстановительный электрод, или *редокс-электрод*, обычно применяют в случае, когда вещества существуют в растворе в двух окислительных состояниях. Равновесие имеет вид



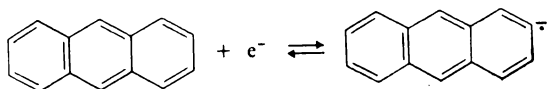
и оно включает реакции, подобные



(где A^+ — это Fe^{2+} , A^{2+} — это Fe^{3+}), а также органические ионные равновесия, такие, как биологически важное гидрохиноновое равновесие



и восстановление антрацена



Редокс-электрод обозначается как $A^{2+}, A^+|M$, где M — инертный металл, имеющий электрический контакт с раствором.

Равновесие можно выразить через электрохимические потенциалы веществ в соответствующих фазах. Как окисленная (A^{2+}), так и восстановленная (A^+) формы находятся в растворе, где электрический потенциал равен $\phi(S)$. Электронный переход связан с металлическим электродом, который погружен в раствор и действует как источник или приемник электронов в зависимости от типа реакции.

В условиях равновесия

$$\bar{\mu}_{A^{2+}}(S) + \bar{\mu}_{e^-}(M) = \bar{\mu}_{A^+}(S)$$

или

$$\{\mu_{A^{2+}}(S) + 2F\phi(S)\} + \{\mu_{e^-}(M) - F\phi(M)\} = \{\mu_{A^+}(S) + F\phi(S)\}.$$

Таким образом,

$$\Delta\phi(M, S) = (1/F) \{\mu_{A^{2+}}(S) - \mu_{A^+}(S) + \mu_{e^-}(M)\}.$$

Через активности это выражается так:

$$\Delta \phi (M, S) = (1/F) \{ \mu_{A^{2+}}^{\circ} - \mu_{A^{+}}^{\circ} + \mu_{e^{-}}(M) \} + (RT/F) \ln (a_{A^{2+}}/a_{A^{+}}).$$

В растворе, в котором активность обоих ионов A^{2+} и A^{+} равна единице, межфазная разность потенциалов равна $\Delta \phi^{\circ}(M, S)$. Следовательно, разность потенциалов при другой концентрации равна

$$\Delta \phi (M, S) = \Delta \phi^{\circ} (M, S) + (RT/F) \ln (a_{A^{2+}}/a_{A^{+}}). \quad (11.4.4)$$

Значимость этого уравнения иногда подчеркивается следующей альтернативной интерпретацией. Вместо того чтобы считать, что потенциал возникает вследствие окислительно-восстановительного равновесия, можно представить, что положение равновесия контролируется изменением разности потенциалов на границе раздела электрод|раствор. Если каким-либо способом можно гарантировать, что разность потенциалов равна $\Delta \phi$, то концентрации восстановленной и окисленной форм будут такими, чтобы удовлетворить уравнению (11.4.4).

Жидкостные соединения. При соединении ионных растворов возникает разность электрических потенциалов. Простейшим случаем является соединение между двумя растворами хлористоводородной кислоты разной концентрации. При соединении растворов подвижные протоны диффундируют в более разбавленный раствор. Более тяжелые хлорид-ионы тоже следуют за ними, но медленнее. Из-за разных скоростей диффузии противоположно заряженных частиц создается разность потенциалов (рис. 11.13), и поверхность раздела движется в более разбавленный раствор и постоянно обновляется. Этот *потенциал жидкостного соединения* не является

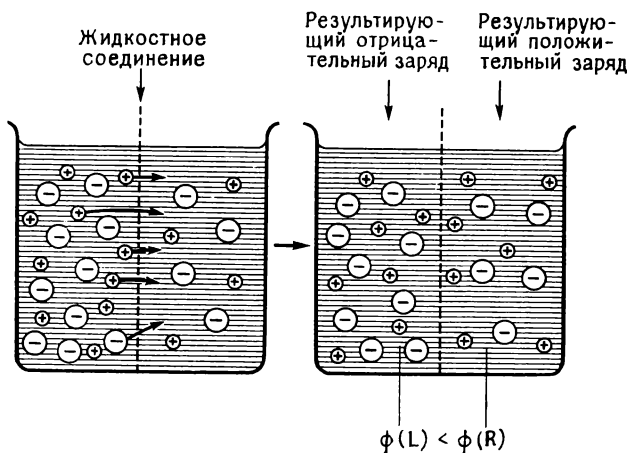


Рис. 11.13. Образование разности потенциалов жидкостного соединения.

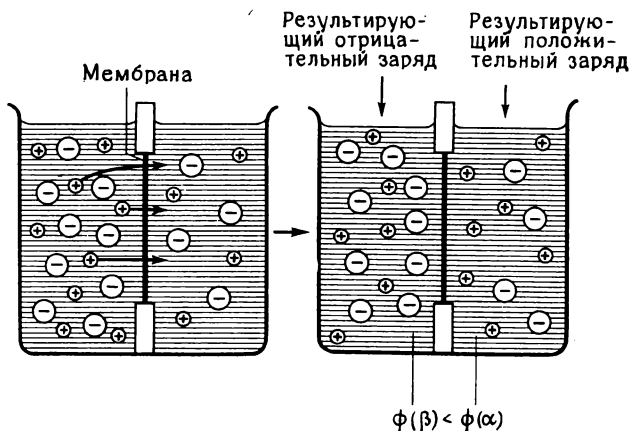


Рис. 11.14. Образование мембранного потенциала.

равновесным явлением, и поэтому, несмотря на его важную роль в последующем обсуждении, его нельзя анализировать методами термодинамики.

Мембранный потенциал. Рассмотрим два раствора соли MX различной концентрации и допустим, что они разделены мембраной, проницаемой только для M^+ . Этот ион может диффундировать в более разбавленный раствор, но анион X^- не может, и поэтому на мембране возникает разность потенциалов (рис. 11.14). Процесс не будет происходить бесконечно, так как разделение зарядов тормозит дальнейшую диффузию катионов. При равновесии электрохимический потенциал M^+ по обеим сторонам барьера одинаков. Если обозначить растворы буквами α и β , то условием равновесия будет $\mu_{M^+}(\alpha) = \mu_{M^+}(\beta)$, или при выражении через потенциалы

$$\mu_{M^+}(\alpha) + F\phi(\alpha) = \mu_{M^+}(\beta) + F\phi(\beta).$$

Если это выразить через активности M^+ , то равновесную разность потенциала можно записать как

$$\Delta\phi(\alpha, \beta) = (RT/F) \ln \{a_{M^+}(\beta)/a_{M^+}(\alpha)\}. \quad (11.4.5)$$

Если β — более концентрированная фаза, то эта разность потенциалов положительна, т. е. $\phi(\alpha) > \phi(\beta)$, так как положительные ионы проходят в раствор α , а анионы остаются в растворе β (рис. 11.14).

Одним из важных примеров мембранной системы, напоминающей описанную выше, является стенка биологической клетки, которая более проницаема для K^+ , чем для Cl^- или Na^+ . Внутри клетки концентрация K^+ в 10—30 раз выше, чем снаружи, она поддерживается на этом уровне действием специального «насоса»,

который «снабжается горючим» — молекулами АТФ (стр. 299) — и управляется ферментами. Если эта система находится вблизи равновесия, то разность потенциалов внутри и снаружи клетки должна иметь величину

$$\Delta \phi \text{ (внутри, снаружи)} \approx (0,059 \text{ В}) \lg (1/20) \approx -70 \text{ мВ},$$

которая очень хорошо согласуется с измеренной величиной. Эта разность потенциалов играет особенно интересную роль в передаче нервных импульсов. Калиевый и натриевый насосы широко используются в клетках нервной системы, и, когда нерв не активен, внутри клетки создается высокая концентрация K^+ , а снаружи — высокая концентрация Na^+ . Разность потенциалов на стенке клетки равна примерно 70 мВ. Когда на клетку действует импульс примерно 20 мВ, структура мембраны изменяется и она становится проницаемой для Na^+ . Это вызывает падение межфазного потенциала, так как ионы Na^+ потоком устремляются внутрь. Такое изменение потенциала приводит в активность соседние клетки, и постепенно ослабевающий импульс потенциала передается вдоль нерва. После прохождения импульса натриевый и калиевый насосы восстанавливают прежнюю разность концентраций, и клетка готова для восприятия следующего импульса.

Приложение. Электростатика

Сила, действующая по направлению между двумя зарядами q_1 и q_2 , находящимися на расстоянии r в вакууме, равна

$$F = q_1 q_2 / 4\pi \epsilon_0 r^2.$$

Если q_1 и q_2 имеют одинаковый знак, то F положительна, что соответствует отталкиванию; если q_1 и q_2 имеют противоположные знаки, то F отрицательна, что соответствует притяжению. Единицей заряда является кулон (Кл), и, поскольку сила должна выражаться в ньютонах ($1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{с}^2$), фундаментальная постоянная ϵ_0 должна иметь размерность $\text{Н}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-2}$ или $\text{Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1}$. Постоянная ϵ_0 называется *диэлектрической проницаемостью вакуума* и имеет величину $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1}$. Следовательно, сила между двумя электронами ($q_1 = q_2 = -e$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$), находящимися друг от друга на расстоянии 0,1 нм (1 А), равна $2,3 \times 10^{-8} \text{ Н}$. Когда заряды разделены средой, отличающейся от вакуума, сила равна $q_1 q_2 / 4\pi \epsilon_0 K_r r^2$, где K_r — *относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) среды*.

Работа переноса заряда q_1 из бесконечности на расстояние r от заряда q_2 — это интеграл величины $-Fdr$ от бесконечности до r :

$$\omega_e = - \int_{\infty}^r F dr = - (q_1 q_2 / 4\pi \epsilon_0) \int_{\infty}^r (1/r^2) dr = (q_1 q_2 / 4\pi \epsilon_0) (1/r).$$

Последнее выражение записывается так: $\omega_e = q_1 \phi(r)$, где $\phi(r)$ — электростатический потенциал на расстоянии r от q_2 .

Сила, с которой заряд q_2 действует на q_1 , может быть также выражена как $F = q_1 E$, где E — электрическое поле (напряженность электрического поля измеряется в вольтах на метр, В/м). На расстоянии 0,1 нм от электрона напряженность электрического поля равна $1,4 \cdot 10^{11}$ В/м. Электрическое поле можно записать как градиент потенциала ϕ :

$$E = -\nabla \phi = -[i(\partial \phi / \partial x) + j(\partial \phi / \partial y) + k(\partial \phi / \partial z)].$$

Потенциал, возникающий вследствие распределения заряда при плотности заряда $\rho(r)$ (последняя измеряется в Кл/м³), получается как решение уравнения Пуассона $\nabla^2 \phi = -\rho/\epsilon_0$, где $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)$.

Литература

- Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., Modern electrochemistry, Plenum, New York, 1970.
 Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963.
 Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952.
 Friedman H. L., Ionic solution theory, Wiley-Interscience, New York, 1962.
 Kortum G., Treatise on electrochemistry, Elsevier, Amsterdam, 1952.

Задачи

- 11.1. Ионная сила была определена на стр. 355. Это решающая величина при обсуждении ионных растворов, и в первых нескольких задачах дается практика работы с ней. В качестве первого шага найдите выражение для ионной силы через молярность c .
- 11.2. Покажите, что ионная сила растворов KCl, MgCl₂, FeCl₃, Al₂(SO₄)₃ и CuSO₄ связана с их молярностью следующими соотношениями: $I(\text{KCl}) = m$, $I(\text{MgCl}_2) = 3m$, $I(\text{FeCl}_3) = 6m$, $I[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 15m$ и $I(\text{CuSO}_4) = 4m$.
- 11.3. Рассчитайте ионную силу раствора, который содержит 0,1 моль/кг KCl и 0,2 моль/кг CuSO₄.
- 11.4. 5 г KCl добавлено к раствору, полученному растворением 5 г FeCl₃ в 100 г воды. Какова ионная сила раствора?
- 11.5. Какова молярность раствора CuSO₄, который имеет такую же ионную силу, как раствор KCl концентрации 1 моль/кг?
- 11.6. Другими параметрами, которые постоянно встречались в этой главе, были средние активности и средние коэффициенты активности. Исходя из уравнения $\mu(M_p X_q) = p\mu(M) + q\mu(X)$, покажите, что активность раствора соли $M_p X_q$ можно записать в виде $a(M_p X_q) = p^p q^q \gamma_{\pm}^{p+q} m^{p+q}$, где m — молярность, а γ_{\pm} — средний коэффициент активности $(\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$.

11.7. Выразите активности солей KCl , $MgCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ через моляльность m и средние коэффициенты активности.

11.8. Оцените количество электрической работы, затраченной на заряджение 2 дм^3 гипотетического незаряженного $0,50$ моль/кг раствора: а) $NaCl$ с $\gamma_{\pm} = 0,679$ при $25^\circ C$ и б) $In_2(SO_4)_3$ с $\gamma_{\pm} = 0,014$.

11.9. Кулоновский потенциал действует на очень большие расстояния. Предположим, что в межзвездном пространстве находится небольшой метеор, который вдруг подвергся интенсивному воздействию электронов. Сразу после этого события вокруг метеора образовалась сферическая электронная оболочка, содержащая десять электронов на каждом квадратном нанометре поверхности оболочки в том случае, если ее радиус равен 10 см , и сам метеор несет точно такой же общий заряд. С какой силой действует метеорит на всю электронную оболочку, когда радиус последней равен: а) 10 см , б) 1 м и в) 10^6 км ?

11.10. Экранированный кулоновский потенциал действует на гораздо более короткие расстояния. Повторите расчет, приняв, что потенциал описывается уравнением (11.2.4) с $K_r = 1$, но $r_D = 10 \text{ см}$.

11.11. С помощью теории Дебая — Хюккеля можно рассчитать расстояние экранирования в разбавленных водных растворах. Найдите его значение для $0,001$ моль/кг раствора иодида магния при а) $25^\circ C$ и б) $0^\circ C$.

11.12. Теория Дебая — Хюккеля ни в коем случае не ограничена водными растворами, но, поскольку вода имеет высокую относительную диэлектрическую проницаемость и поэтому в ней действуют слабые кулоновские силы, эта теория применима при достаточно высоких концентрациях. Каково расстояние экранирования в случае $0,001$ моль/кг раствора иодида магния в жидком аммиаке при $-33^\circ C$? Плотность растворителя равна $0,69 \text{ г/см}^3$ и $K_r = 22$.

11.13. Рассчитайте величину коэффициента Дебая — Хюккеля A для растворов в жидком аммиаке при $-33^\circ C$.

11.14. Рассчитайте средний коэффициент активности для водных растворов $NaCl$ при $25^\circ C$ при моляльности $0,001$, $0,002$, $0,005$, $0,010$, $0,020$ моль/кг. Экспериментальные величины: $0,9649$, $0,9519$, $0,9275$, $0,9024$, $0,8712$. Построив график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от $I^{1/2}$, подтвердите, что закон Дебая — Хюккеля дает правильный результат в предельном случае.

11.15. Но как на практике измеряются коэффициенты активности? В одном из наиболее важных методов используется электрохимическая ячейка (с этим методом мы встретимся в следующей главе). Однако в ряде следующих задач мы рассмотрим некоторые иные методы. Несколько методов основано на уравнении Гиббса — Дюгема (8.1.7), и поэтому мы начнем с его анализа. Уравнение Гиббса — Дюгема связывает химические потенциалы, а следовательно, и активности растворителя и растворенного вещества. Таким образом, давление пара (и отсюда коллигативные свойства) растворителя должно зависеть от активности ионов, которые в нем содержатся. Чтобы найти эту зависимость, вначале повторите расчет понижения точки замерзания с помощью уравнения Гиббса — Гельмгольца (задача 8.25), но не делайте предположения, что раствор идеальный. Выведите выражение $d \ln a_s = -(M_{rs}/1000 K_f) d\Delta T$, где ΔT — понижение, M_{rs} — ОММ растворителя и a_s — его активность. Используйте уравнение Гиббса — Дюгема для нахождения выражения для $d \ln a_s$, где a_s — активность растворенного вещества.

11.16. Осмотический коэффициент для 1:1-электролита можно определить как $\phi = \Delta T/2mK_f$, где m — моляльность растворенного вещества. Важно помнить, что ΔT зависит от m и что $\phi \rightarrow 1$ в бесконечно разбавленных растворах. Имеются два способа применения этого уравнения. Первый включает предположение, что коэффициент активности растворенного вещества определяется предельным законом Дебая — Хюккеля. Предположите, что это так, и покажите, что осмотический коэффициент при некоторой моляльности m дается формулой $\phi = 1 - \frac{1}{3} Am^{1/2}$.

11.17. Крнoscopicкая постоянная воды равна $1,858 \text{ К/(моль/кг)}$. Когда в воде

был растворен хлорид натрия, наблюдались следующие понижения точки замерзания. Подтвердите, что система подчиняется предельному закону при низких концентрациях.

m , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020
$10^3 \Delta T$, К	3,696	7,376	18,36	36,43	72,5

11.18. Другой путь использования уравнения, выведенного в задаче 11.15, состоит в представлении его в такой форме, чтобы использовать для измерения коэффициентов активности, а не только для проверки теории. Начните с определения $d\phi/dm$, а затем выведите, что

$$-\ln \gamma_{\pm} = 1 - \phi(m) + \int_0^m (1/m) [1 - \phi(m)] dm.$$

11.19. При растворении KCl в воде наблюдались следующие понижения точки замерзания. Каков средний коэффициент KCl в 0,05 моль/кг растворе?

m , моль/кг	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
ΔT , К	0,0355	0,0697	0,1031	0,137	0,172

11.20. Константа диссоциации кислотного электролита MA определяется выражением $K = a(M^+)a(A^-)/a(MA)$. Степень диссоциации α уксусной кислоты измерялась для ряда концентраций при 25 °С, при этом число присутствующих ионов определялось измерением электропроводности раствора. Используйте приведенные ниже данные, чтобы подтвердить, что предельный закон Дебая — Хюккеля предсказывает правильные значения γ при низких концентрациях, и покажите, что график $\lg K_c - \gamma(\alpha c)$, где K_c — константа диссоциации, выраженная через концентрации, представляет собой прямую линию.

$10^3 c(MA)$, моль/дм ³	0,0280	0,1114	0,2184	1,0283	2,414	5,9115
α	0,5393	0,3277	0,2477	0,1238	0,0829	0,0540

11.21. Величина pK_a кислоты определяется как $-\lg K_a$, где K_a — константа диссоциации (через активности). Используя предельный закон Дебая — Хюккеля, оцените величину pK'_a , где «штрих» обозначает константу диссоциации, выраженную через концентрации, для 0,1 моль/дм³ уксусной кислоты при 25 °С, приняв, что ее величина при нулевой ионной силе равна 4,756.

11.22. Одним из свойств соли, которое изменяется под влиянием разнообразных ионных взаимодействий, является ее растворимость. В следующих нескольких задачах исследуются некоторые из этих эффектов. Начнем с определения *произведения растворимости* $K_{пр}$, поскольку оно обобщает равновесие между ионами в насыщенном растворе. $K_{пр}$ для соли M_rX_q , которая растворяется в некотором растворителе с образованием ионов $M^{+|z+|}$ и $X^{-|z-|}$, определяется как $K_{пр} = a_+^{r a_+^q}$, при этом активности соответствуют активностям ионов в насыщенном растворе. Вначале выразите $K_{пр}$ через моляльность m и средний коэффициент активности ионов в насыщенном растворе. В очень разбавленных растворах (например, плохо растворимых солей) коэффициенты активности могут быть равными единице. Допустив, что так и есть для AgCl и BaSO₄ в воде, рассчитайте величины их произведений растворимости, основываясь на том, что их насыщенные растворы имеют концентрации соответственно $1,34 \cdot 10^{-5}$ и $9,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

11.23. Произведение растворимости — это равновесная константа, и поэтому следует ожидать, что ее величину можно найти в таблицах термодинамических данных. Рассчитайте растворимость AgBr в воде на основе следующей информации:

$$\Delta G_{i,m}^{\circ}(\text{AgBr, тв.}) = -95,94 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{i,m}^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 77,11 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{i,m}^{\circ}(\text{Br}^-, \text{aq}) = -102,8 \text{ кДж/моль.}$$

11.24. Растворимость соли меняется, если раствор содержит другую соль с одним общим ионом; это называется *эффектом общего иона*, с которым мы встречались в конце гл. 10. Теперь можно рассмотреть его количественно. Предположим, что 1:1-соль МХ имеет произведение растворимости $K_{\text{ПР}}$ и что ее насыщенный раствор настолько разбавлен, что $\gamma_{\pm} \approx 1$; пусть концентрация насыщенного раствора равна c_0 (МХ). Рассмотрите растворимость этой соли в растворе, содержащем некоторую хорошо растворимую и полностью диссоциированную 1:1-соль NX в концентрации $c(\text{NX})$. Покажите, что растворимость МХ становится равной $c'_0(\text{МХ}) = \frac{1}{2} [c(\text{NX})^2 + 4K_{\text{ПР}}]^{1/2} - \frac{1}{2} c(\text{NX})$.

11.25. Рассчитайте растворимость AgBr в воде, содержащей KBr при концентрации 0,01 моль/дм³.

11.26. Растворимость соли можно также изменить добавлением другой соли даже без общего иона. Это обусловлено тем, что добавление ионов изменяет ионную силу раствора и поэтому изменяются также коэффициенты активности. Произведение растворимости само по себе остается неизменным, но его связь с концентрацией изменяется в результате изменения коэффициентов активности. Найдите выражение для растворимости плохо растворимой 1:1-соли МХ в присутствии свободно растворимой соли при ионной силе 1 в области применимости предельного закона Дебая — Хюккеля.

11.27. Какова растворимость AgCl в следующих растворах при 25 °С: а) 0,1 моль/дм³ KCl, б) 0,01 моль/дм³ KCl и в) 0,01 моль/дм³ KNO₃?

11.28. В задаче 11.22 предполагалось, что коэффициенты активности играют незначительную роль при расчете растворимости AgCl в воде. Исследуйте применимость этого предположения для оценки коэффициентов активности по предельному закону Дебая — Хюккеля.

11.29. Последняя задача указывает другой путь определения коэффициентов активности: написав $K_{\text{ПР}} = K'_{\text{ПР}} K_{\gamma}$, где $K_{\text{ПР}}$ — произведение растворимости, выраженное через моляльности, и K_{γ} — соответствующая комбинация коэффициентов активности, и измерив растворимость при некоторой концентрации, получим K_{γ} , если известна $K_{\text{ПР}}$. Измерение растворимости AgCl в водном сульфате магния при 25 °С дало следующие результаты:

m , моль MgSO ₄ /кг	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,010
10 ⁵ m , моль AgCl/кг	1,437	1,482	1,547	1,575	1,598	1,650

где m (моль AgCl/кг) — моляльность насыщенного раствора. Найдите термодинамическое произведение растворимости (экстраполяцией к нулевой ионной силе) и средний ионный коэффициент активности при концентрации MgSO₄, равной 0,004 моль/кг.

11.30. Каково будет изменение электрохимического потенциала при движении иона Cu²⁺ из одной области раствора в другую с разностью электрических потенциалов 2В? Покажите, что отрицательные ионы имеют тенденцию двигаться в области относительно более положительного потенциала.

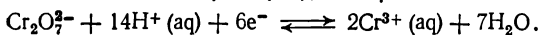
11.31. pH раствора определяется как $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$; этот параметр более детально будет рассмотрен в следующей главе. Покажите, что разность потенциалов для электрода Pt, H₂(газ) пропорциональна pH раствора. Насколько изменится эта разность потенциалов, если электрод перенести из сильнощелочного раствора (pH ≈ 1) в сильнощелочной раствор (pH ≈ 14)?

11.32. В разд. 11.4 рассматривалась разность потенциалов для электрода газ|ме-

талл, на котором шла реакция $\frac{1}{2} \text{G}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{G}^-$. Допустим, что нас интересует двухэлектронное восстановление, например $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$. Как зависит от давления кислорода разность потенциалов между электродом и раствором, которая устанавливается посредством этой реакции? Увеличивается или уменьшается разность потенциалов при повышении давления? Обоснуйте ответ физически.

11.33. Сурьмяный электрод $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 | \text{OH}^-$ обратим по отношению к гидроксильным ионам и поэтому играет важную роль в электрохимических измерениях. Выведите выражение для зависимости разности потенциалов поверхности раздела электрод — раствор через активность OH^- в растворе. Насколько изменится эта разность потенциалов при изменении концентрации NaOH от 0,01 до 0,05 моль/кг? Для оценки требуемых коэффициентов активности используйте предельный закон Дебая — Хюккеля.

11.34. В тексте мы имели дело с одноэлектронным редокс-процессом. Теперь рассмотрите электрод, реагирующий на равновесие между ионами хрома(III) и ионами оксида хрома(VI), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Найдите выражение для разности потенциалов на поверхности электрода.

12 Равновесная электрохимия.

Гальванические элементы

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Описать конструкцию элемента с жидкостным соединением и элемента без жидкостного соединения (стр. 383).

2. Определить термодинамическую обратимость гальванического элемента (стр. 385).

3. Определить электродвижущую силу (э. д. с.) элемента (стр. 387).

4. Определить электродный потенциал и объяснить условность выбора знака (стр. 387—389).

5. Связать э. д. с. элемента со спонтанным направлением изменения в электрохимической реакции (стр. 390).

6. Вывести и применить уравнение Нернста для зависимости э. д. с. элемента от концентрации и определить стандартную э. д. с. [уравнение (12.1.2)].

7. Связать стандартную э. д. с. с константой равновесия реакции в элементе [уравнение (12.1.3)].

8. Описать методы измерения стандартного электродного потенциала (стр. 397).

9. Описать измерение коэффициентов активности (стр. 398).

10. Использовать данные по э. д. с. для выяснения термодинамических свойств реакции (стр. 398) и связать температурную зависимость э. д. с. с энтропией реакции в элементе [уравнение (12.3.3)].

11. Определить произведение растворимости и его величину из измерений э. д. с. (стр. 403).

12. Описать электрохимические основы потенциометрического титрования (стр. 403).

13. Определить рН и рК, а также термины сопряженное основание и сопряженная кислота.

14. Использовать измерения э. д. с. для определения рН и рК (стр. 405).

15. Описать действие буферного раствора (стр. 411).

16. Объяснить электрохимические основы индикаторного определения конечной точки титрования (стр. 412).

Введение

В этой главе мы рассмотрим данные, которые могут быть получены при изучении разности потенциалов между двумя электродами, соединенными в гальванический элемент. Мы увидим, что для любой ионной реакции в растворе можно предложить схему, объясняющую положение равновесия через электродные потенциалы, связанные с процессами восстановления или окисления.

12.1. Гальванические элементы

Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в электролит. Простой пример дан на рис. 12.1. Этот элемент состоит из водородного и хлорсеребряного электродов, находящихся в одном и том же электролите; электрод обозначается как $Pt, H_2|HCl|AgCl, Ag$. Простота этого элемента связана с наличием общего электролита, так как в этом случае для обоих электродов потенциал раствора $\phi(S)$ один и тот же. Такое устройство называется *элементом без жидкостного соединения*. Когда два электрода помещены в разные электролиты, потенциалы растворов отличаются. Тогда имеется дополнительная разность потенциалов на границе раздела двух электролитов, что усложняет анализ. Пример *элемента с жидкостным соединением* приведен на рис. 12.2.

Измеряемой величиной является разность потенциалов между электродами, которую следует интерпретировать с предосторожностями.

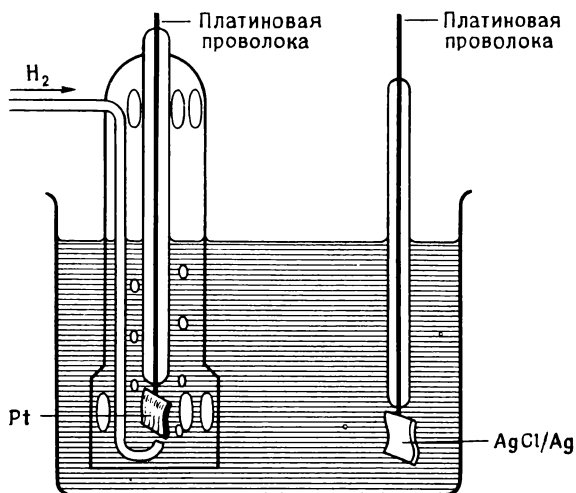


Рис. 12.1. Простой гальванический элемент без жидкостного соединения.

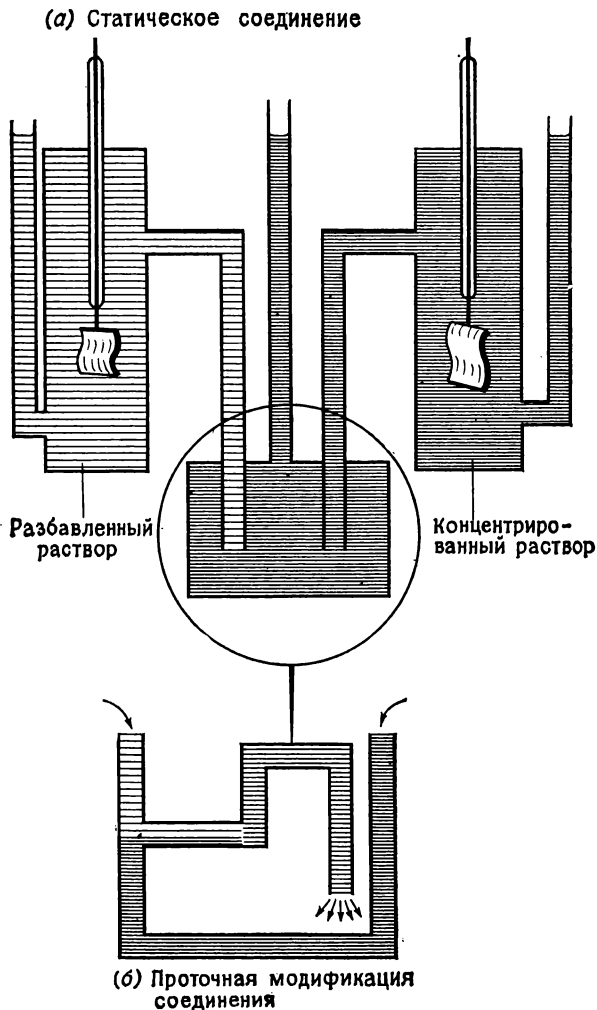


Рис. 12.2. Элемент с жидкостным соединением.

Во-первых, важно знать, что измеряется. Мы вывели выражения для электрического потенциала на поверхности раздела, когда раствор содержит ионы с установленным относительным содержанием. При изготовлении элемента соединяют два электрода, но, если позволить протекать току через внешнюю цепь, внутри элемента будет происходить реакция, концентрации ионов изменятся и по достижении равновесия ток прекратится. Этот динамический случай находится за пределами равновесной термодинамики. Мы дол-

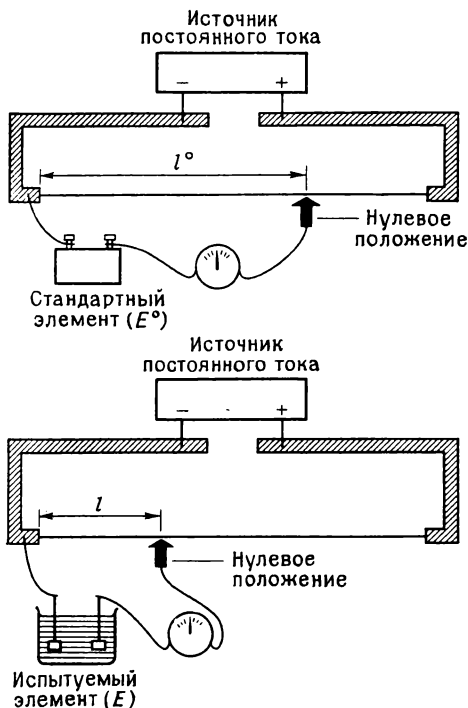


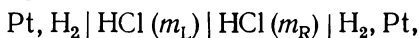
Рис. 12.3. Измерение э.д.с. элемента с помощью потенциометра. Э.д.с. элемента равна $(l/l^\circ)E^\circ$, где E° — э.д.с. стандартного элемента, а l , l° — положения, для которых элементы сбалансированы с одним и тем же источником постоянного тока.

жны измерять разность потенциалов при постоянном составе, т. е. в отсутствие тока. Одна из возможностей — включение во внешнюю цепь другого источника потенциала, который может уравновесить потенциал испытуемого элемента. Тогда в элементе будет поддерживаться начальный состав, и вся система будет находиться в состоянии равновесия, несмотря на то

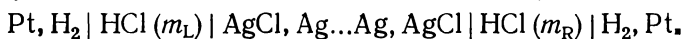
что реакция в элементе далека от равновесия. На этом основан метод измерения разности потенциалов с помощью потенциометра, описанного на рис. 12.3. Потенциал элемента сравнивается с потенциалом стандартного элемента, в качестве которого чаще всего используют стандартный элемент Вестона. Он состоит из $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})$ в комбинации с $\text{SO}_4^{2-}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$; электролитом служит насыщенный раствор CdSO_4 . Потенциал элемента очень слабо зависит от температуры и равен 1,01463 В при 25 °С. В современных измерениях используется электронный вольтметр, который измеряет разность потенциалов, не создавая заметного тока.

Во-вторых, необходимо установить, является ли элемент термодинамически обратимым или нет (стр. 72). Это легко проверить с помощью потенциометра, так как трудно найти его точку равновесия, если в схему включен необратимый процесс. В случае необратимых элементов ток вблизи точки равновесия часто очень мал, и поэтому трудно достигнуть точного баланса. Обратимые элементы дают заметный ток часто как раз вблизи баланса. Причины необратимости некоторых элементов лежат в природе реакций и конструкции элементов. Например, при наличии жидкостного соединения ионы имеют иные диффузионные характеристики на межфазной поверхности.

Наиболее подходящим путем сведения к минимуму эффектов необратимости, возникающей из-за жидкостного соединения, является удаление этого соединения. Это можно осуществить разными способами, лучший из которых состоит в нахождении другого элемента, дающего требуемый результат. Другой способ заключается в использовании двух элементов вместо одного. Например, предположим, что нужно измерить потенциал элемента



в котором электроды отличаются только концентрацией электролита (этот элемент называется *концентрационным*; его потенциал обусловлен стремлением электролитов выровнять свои активности). Жидкостное соединение между растворами HCl , $\text{HCl}(m_L) | \text{HCl}(m_R)$ можно исключить, сконструировав двойной элемент



Другой путь исключения потенциала жидкостного соединения состоит в связывании двух полуэлементов *солевым мостиком*, приготовленным раствором хлорида калия в водорастворимом желе (рис. 12.4). Причина успешного действия солевого мостика не ясна. Высокая концентрация KCl в мостике позволяет быть уверенным, что большая часть тока в элементе, независимо от направления тока, переносится ионами K^+ и Cl^- , причем в равной степени обоими ионами. Кроме того, благодаря наличию мостика появляются два потенциала жидкостного соединения; надеются и считают, что эти потенциалы сокращаются.

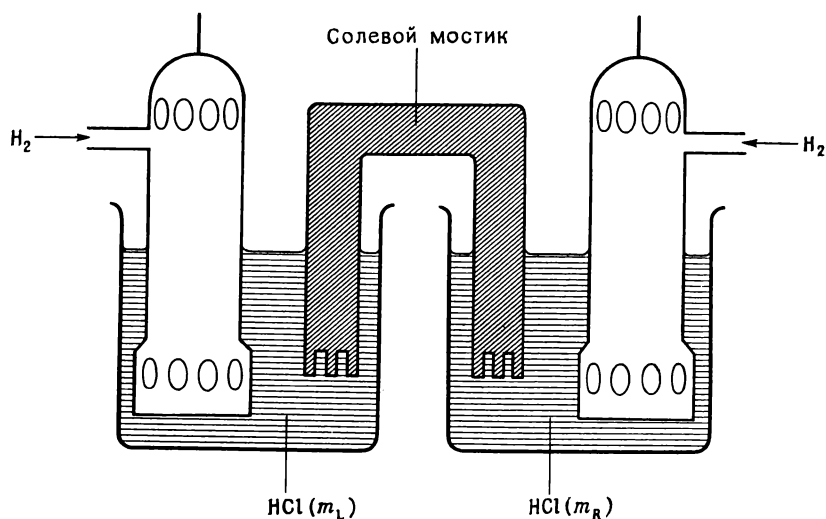


Рис. 12.4. Элемент с солевым мостиком.

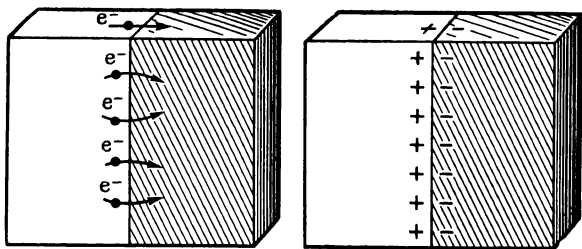


Рис. 12.5. Образование контактной разности потенциалов между двумя металлами.

Исключение жидкостного соединения между двумя полуэлементами обозначается знаком \parallel , который вводится в формулу элемента. Необходимо понимать, что наличие жидкостного соединения усложняет только измерение разности электродных потенциалов. Это вовсе не влияет на применение электродных потенциалов к обсуждению равновесий, которое мы вкратце описали, так как анализ реакции в элементе через реакции в двух полуэлементах— это просто прием вычисления.

Следующее замечание состоит в том, что разность потенциалов должна измеряться между материалами одинакового состава. При контакте двух металлов на их соединении возникает разность потенциалов. Источник этой *контактной разности потенциалов* найти нетрудно: может быть энергетически выгодно, когда электроны одного металла переходят в другой. Это вызывает появление избытка отрицательного заряда на втором металле и дефицит — на первом (рис. 12.5). Переход происходит до тех пор, пока положительный заряд на первом электроде не скомпенсируется некоторой силой, но при этом возникнет межфазная разность потенциалов. Обычно металлы электродов в элементе отличаются друг от друга, и контактный потенциал создается также при соединении проводов от измерительного прибора. Этого можно избежать, сделав обе клеммы элемента из одинакового материала. Например, для элемента, приведенного на рис. 12.1, можно условиться прикрепить платиновые полоски к серебряному электроду и измерять разность потенциалов между двумя кусками платины.

В действительности мы пойдем даже дальше этого. Будем все время измерять разность потенциалов между клеммами, состоящими из платины, и эту разность возьмем как разность потенциалов элемента. В таком случае во все измеряемые разности потенциалов элементов будет входить контактный потенциал $\Delta\phi(M, Pt)$. Э. д. с. и электродные потенциалы. Разность потенциалов элемента, измеренная при равновесии (ток не протекает) и между платиновыми клеммами, называется *электродвижущей силой* элемента.

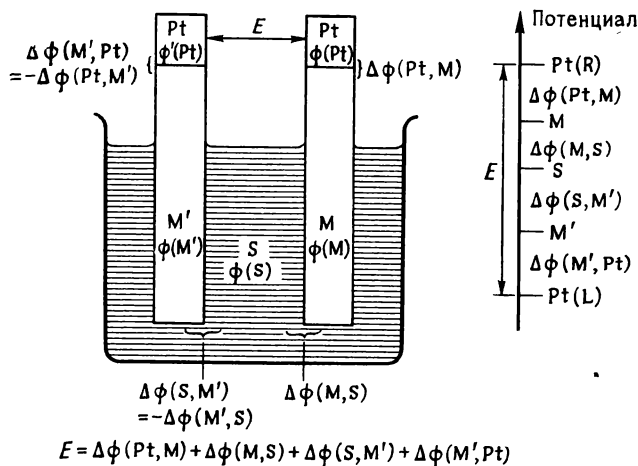


Рис. 12.6. Вклад разностей потенциалов в общую э. д. с. элемента.

Обычно применяют сокращение э. д. с. и символ E . На рис. 12.6 показаны вклады в общую э. д. с. типичного элемента без жидкостного соединения. Из рисунка следует, что

$$E = \Delta \phi(Pt, M) + \Delta \phi(M, S) + \Delta \phi(S, M') + \Delta \phi(M', Pt) =$$

$$= \{\Delta \phi(Pt, M) + \Delta \phi(M, S)\} - \{\Delta \phi(M', S) + \Delta \phi(Pt, M')\}.$$

Это выражение можно интерпретировать как разность двух *электродных потенциалов*, записав:

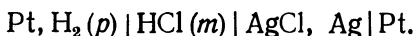
правый электрод: $E_R = \Delta \phi(Pt, M) - \Delta \phi(M, S),$

левый электрод: $E_L = \Delta \phi(Pt, M') + \Delta \phi(M', S),$

э. д. с. элемента: $E = E_R - E_L. \quad (12.1.1)$

Что означают «левый» и «правый»? Э. д. с. элемента не зависит от его ориентации на подставке, следовательно, мы должны понимать «левый» и «правый» так, как изображено на рисунке. Но каждый раз рисовать элемент очень тяжело, и поэтому нужно принять более краткое обозначение.

Межфазные границы в каждом электроде обозначаются вертикальной чертой. Тогда электрод серебро|хлорид серебра обозначается как $Cl|AgCl, Ag$. Это обозначение легко расширить и приспособить для элемента, изображенного на рис. 12.1, используя следующую последовательность межфазных границ:



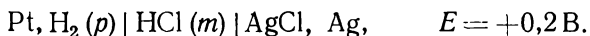
Правая клемма этого элемента соответствует правой клемме элемента, изображенного на рисунке, и, следовательно, обозначение

э.д.с. этого элемента как $+0,2$ В подразумевает, что электрод $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}|\text{Pt}$ имеет положительный потенциал по отношению к другому электроду. Если элемент обозначить как



то правый электрод должен быть отрицательным по отношению к левому и э.д.с. элемента будет записываться как $-0,2$ В. Необходимо учесть, что знак э.д.с. не имеет смысла, пока она не связана с данным элементом. В этой книге *знак всегда относится к разности потенциалов $E_R - E_L$, где R и L относятся к элементу в том виде, как он записан* (или нарисован) на странице, а не как он смонтирован на подставке.

Обозначение элемента, приведенное выше, немного педантично. Мы условились интерпретировать э.д.с. через разность потенциалов между электродами из одинакового материала, вот почему платина появляется с обеих сторон принятого обозначения элемента. Впредь мы не будем указывать Pt, если она не является существенной частью электрода (например, водородного электрода), но всегда будем помнить, что она присутствует. При таком упрощенном обозначении элемент на рис. 12.1 запишется как

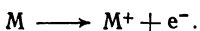


Условность выбора знака. В элементе, для которого E положительна, правый электрод имеет более высокий электрический потенциал, чем левый ($E_R > E_L$). Это показывает, что он положительно заряжен относительно левого электрода. Последнее в свою очередь показывает, что, если клеммы связать в электрическую цепь, *электроны* будут перетекать слева направо (рис. 12.7). (Условно принимается, что электрический ток — это поток положительно заряженной субстанции, и поэтому ток течет в направлении, противоположном потоку электронов. Эта условность очень запутанна, и поэтому мы всегда будем выражать ситуацию через реальный поток электронов.)

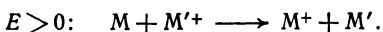
Положительная э.д.с. обозначает дефицит электронов на правом электроде, что вызвано тенденцией реакции в элементе принимать электроны от этого электрода. Поэтому, если $E > 0$, реакция на правом электроде потребляет электроны (восстановление):

$$\text{M}'^+ + e^- \longrightarrow \text{M}'.$$

Относительный избыток электронов на левом электроде показывает, что вблизи него реакция идет в направлении высвобождения электронов (окисление):



Следовательно, общая э.д.с. элемента появляется вследствие тенденции суммарной реакции протекать следующим образом:



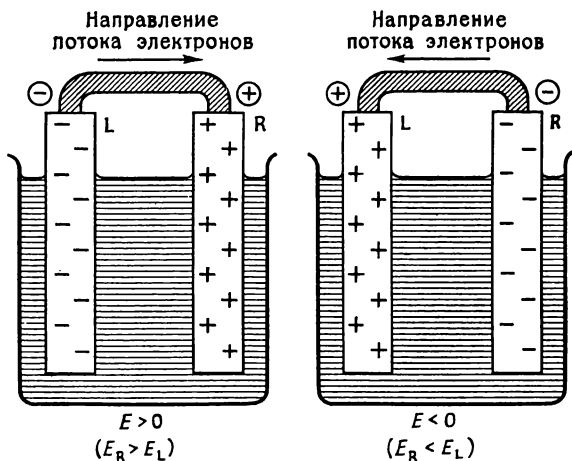
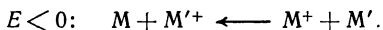


Рис. 12.7. Смысл условности выбора знака.

Наблюдение положительной э. д. с. указывает, что реакция имеет *тенденцию* происходить в указанном направлении, но реакция действительно будет протекать в указанном направлении, если только имеется внешняя цепь, и электроны, которые высвобождаются на одном электроде (левом), потребляются на втором.

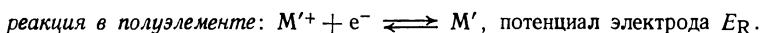
Наоборот, если элемент дает отрицательную э. д. с., мы делаем вывод, что реакция имеет тенденцию происходить в обратном направлении, а именно:



Этот анализ предполагает простую схему связи знака э. д. с. элемента с направлением суммарной реакции в элементе; она приведена в подразд. 12.1.А.

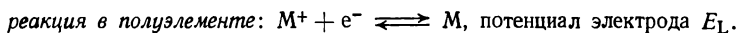
12.1.А. Э. д. с. элементов и направление спонтанной реакции. Чтобы решить, каково направление спонтанной реакции, выполняем следующие операции:

1. Записываем реакцию на правом электроде как восстановление:

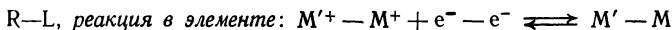


[Напомним, что R обозначает правый (Right) и восстановление (Reduction).]

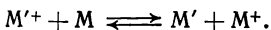
2. Записываем реакцию на левом электроде как восстановление:



3. Производим вычитание Правый — Левый (R—L), чтобы получить суммарную реакцию в элементе и общую э. д. с.:

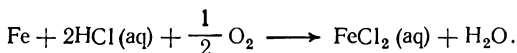


или



4. Тогда, если $E > 0$, реакция имеет тенденцию идти в направлении Левый → Правый (т. е. в направлении, указанном знаком $>$); если $E < 0$, реакция имеет тенденцию идти в направлении Левый ← Правый (т. е. в направлении, указанном знаком $<$).

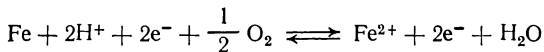
Пример (вопрос 5). Одной из реакций, играющих важную роль в коррозии железа в кислотных условиях, является



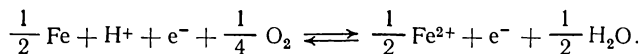
Каково спонтанное направление реакции, когда активность Fe^{2+} равна единице и $a(H^+) = 1$?

Метод. Используем схему, приведенную в подразд. 12.1.А. Начнем с определения реакций в полуэлементах, комбинация которых дает суммарную реакцию. Для удобства запишем все реакции в виде простых одноэлектронных переходов. Электродные потенциалы приведены в табл. 12.1; ионы имеют единичную активность, поэтому используем стандартные потенциалы.

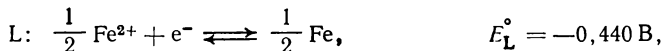
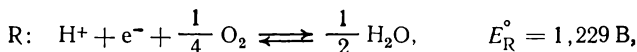
Ответ. Реакция в элементе может быть выражена как



или



Ее можно получить, записав



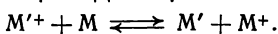
так как суммарная реакция — это R—L. Общая э. д. с. равна $E^\circ = E_R - E_L^\circ = 1,669 \text{ В}$. Поскольку $E^\circ > 0$, реакция имеет спонтанную тенденцию идти вправо в этих строго указанных условиях.

Комментарий. Это заключение верно, когда $a(H^+) = 1$ и $a(Fe^{2+}) = 1$; когда же по мере протекания реакции будет достигнуто положение, в котором активности ионов изменятся настолько, что термодинамическая тенденция реакции идти вправо не будет больше иметь силу ($E = 0 \text{ В}$), реакция прекратится. Читайте дальше.

Предположим, что концентрации компонентов элемента приняты значения, при которых $E = 0$. При этих концентрациях реакция

в элементе не имеет тенденции идти ни вправо, ни влево, т. е. реакция находится в *положении равновесия*. Даже если два электрода соединить проволокой, тока не будет, поскольку реакция не будет протекать ни в одном из направлений. Это очень важное заключение, так как если мы сможем рассчитать концентрации, которые гарантируют $E=0$, то будем иметь константу равновесия для реакции в элементе. Эта идея развивается в следующем разделе.

Концентрационная зависимость э. д. с. Рассмотрим элемент $M|M^+||M'^+|M'$, в котором идет реакция



Его э. д. с. равна

$$\begin{aligned} E &= E_R - E_L = \{\Delta\phi(\text{Pt}, M') + \Delta\phi(M', S)\} - \{\Delta\phi(\text{Pt}, M) + \Delta\phi(M, S)\} = \\ &= \{\Delta\phi(\text{Pt}, M') + \Delta\phi^\circ(M', S) + (RT/F) \ln a_{M'^+}\} - \\ &- \{\Delta\phi(\text{Pt}, M) + \Delta\phi^\circ(M, S) + (RT/F) \ln a_{M^+}\}. \end{aligned}$$

Электрод $M'^+|M'$ имеет свой стандартный потенциал при $a_{M'^+} = 1$; то же справедливо и для электрода $M^+|M$. В этих условиях элемент дает свою *стандартную э. д. с.*:

$$E^\circ = \{\Delta\phi(\text{Pt}, M') + \Delta\phi^\circ(M', S)\} - \{\Delta\phi(\text{Pt}, M) + \Delta\phi^\circ(M, S)\}.$$

Следовательно, э. д. с. элемента при любой другой концентрации ионов связана с E° выражением

$$\text{уравнение Нернста: } E = E^\circ + (RT/F) \ln(a_{M'^+}/a_{M^+}). \quad (12.1.2)$$

Пример (вопрос 6). При какой активности Fe^{2+} железо перестанет растворяться в хлористоводородной кислоте с $a(\text{H}^+) = 1$?

Метод. Это продолжение последнего примера. Найдем величину $a(\text{Fe}^{2+})$, для которой $E_L = E_R$. Используем уравнение Нернста с учетом того, что $\ln x = 2,303 \lg x$ и $2,303 RT/F = 0,059 \text{ В}$.

Ответ. Используем две реакции в полужелатках, приведенные в последнем примере. Для каждой из них запишем уравнение Нернста:

$$E_R = E_R^\circ + (RT/F) \ln a(\text{H}^+) = E_R^\circ \quad \text{при } a(\text{H}^+) = 1,$$

$$E_L = E_L^\circ + (RT/F) \ln a(\text{Fe}^{2+})^{1/2} = E_L^\circ + (2,303RT/2F) \lg a(\text{Fe}^{2+}).$$

$$E = E_R - E_L = 0,$$

когда

$$E_L^\circ + (2,303 RT/2F) \lg a(\text{Fe}^{2+}) = E_R^\circ,$$

т. е. когда

$$\lg a(\text{Fe}^{2+}) = (E_R^\circ - E_L^\circ) \left/ \frac{1}{2} (2,303RT/F) \right. = (1,67 \text{ В}) \left/ \frac{1}{2} (0,059 \text{ В}) \right. = 56,6.$$

Следовательно, растворение прекратится, когда активность ионов Fe^{2+} повысится до $4,0 \cdot 10^{56}$.

Комментарий. Этот результат показывает, что железо будет продолжать растворяться в сильной хлористоводородной кислоте фактически беспредельно. В этом примере обратите внимание на то, как учитывается, что в реакциях участвует несколько электронов (в данном случае 2): суммарная реакция выражается в одноэлектронной форме, а активности под знаком логарифма возводятся в соответствующую степень, зависящую от вида суммарной реакции.

Если реагенты в элементе находятся в равновесных концентрациях, то э. д. с. элемента равна нулю. Тогда последнее уравнение упрощается до

$$0 = E^\circ + (RT/F) \ln (a_{M'^+}/a_{M^+})_e.$$

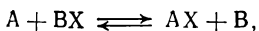
Термодинамическая константа равновесия для реакции в элементе равна

$$K = (a_{M^+} a_{M'^+} / a_{M'} a_{M''^+})_e = (a_{M^+} / a_{M'^+})_e$$

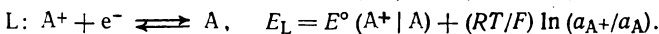
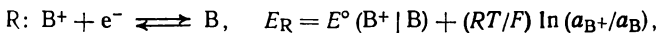
(второе равенство появляется из-за того, что M и M' — чистые металлы и поэтому имеют единичную активность). Следовательно, константу равновесия можно выразить через стандартную э. д. с. элемента:

$$E^\circ = (RT/F) \ln K. \quad (12.1.3)$$

Этот результат, имеющий большое значение, можно обобщить на случай реакций любой степени сложности. Для большинства целей достаточно рассмотреть реакции типа



которые можно интерпретировать в виде двух реакций в полуэлементах:



Если вещества имеют свою равновесную активность, то $E = E_R - E_L = 0$, и, таким образом,

$$(RT/F) \ln (a_A a_B / a_{A^+} a_{B^+})_e = E^\circ(B^+ | B) - E^\circ(A^+ | A).$$

Член, содержащий активность, — это термодинамическая константа равновесия для суммарной реакции в элементе, и поэтому мы приходим к выражению

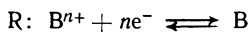
$$(RT/F) \ln K = E^\circ(B^+ | B) - E^\circ(A^+ | A) = E^\circ,$$

где E° — стандартная э. д. с. элемента $A | A^+ || B^+ | B$. Это уравнение дает простейший рецепт для предсказания положения равновесия любой ионной реакции. Метод описан в подразд. 12.1.Б. Очень многое зависит от знания стандартных электродных потенциалов, которые рассмотрены ниже.

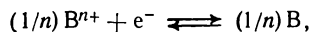
12.1.Б. Как получить константы равновесия из стандартных электродных потенциалов. Рассмотрим реакцию $A + BX \rightleftharpoons AX + B$, для которой константа равновесия равна

$$K = \frac{a(AX) a(B)}{a(A) a(BX)}.$$

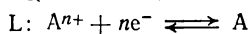
Эту реакцию можно представить в виде следующих реакций в полуэлементах:



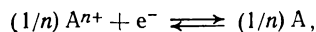
или



$$E_R = E_R^\circ + (RT/F) \ln [a(B^+)/a(B)]^{1/n}.$$



или



$$E_L = E_L^\circ + (RT/F) \ln [a(A^+)/a(A)]^{1/n}.$$

При равновесии $E_R - E_L = 0$, и поэтому

$$E_R^\circ - E_L^\circ = (RT/F) \ln [a(A^+) a(B)/a(A) a(B^+)]^{1/n} = (RT/nF) \ln K,$$

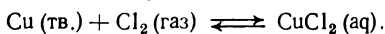
откуда

$$\lg K = (E_R^\circ - E_L^\circ) / (2,303RT/nF).$$

Практически удобная форма этого соотношения при 298 К:

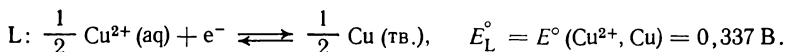
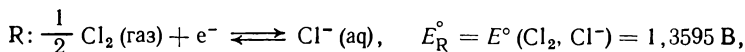
$$\lg K = n (E_R^\circ - E_L^\circ) / (0,059 \text{ В}).$$

Пример (вопрос 7). Рассчитайте константу равновесия для реакции



Метод. Используем методику, приведенную в подразд. 12.1.Б, с $A = \text{Cu}$, $BX = \text{Cl}_2$. Реакция включает двухэлектронный переход, поэтому $n = 2$.

Ответ. Полуреакции таковы:



Тогда $E^\circ = E_R^\circ - E_L^\circ = 1,360 \text{ В} - 0,337 \text{ В} = 1,023 \text{ В}$. Константа равновесия для реакции $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl}_2$ равна

$$K = a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{Cl}^-)^2 / a(\text{Cu}) a(\text{Cl}_2) = a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{Cl}^-)^2 / (p, \text{ атм}),$$

где p — давление хлора (на самом деле, летучесть).

Из подразд. 12.1.Б

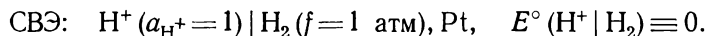
$$\lg K = 2E^\circ / (2,303RT/F) = 2(1,023 \text{ В}) / (0,059 \text{ В}) = 34,68.$$

Следовательно, $K = 4,8 \cdot 10^{34}$.

Комментарий. В этом случае равновесие сильно сминуто в сторону раствора соли. Еще раз отметим, как принимается во внимание n -электронный переход: в данном случае $E^\circ / (0,059 \text{ В})$ просто умножается на n (см. подразд. 12.1.Б).

12.2. Стандартные электродные потенциалы

Потенциал одного электрода не входит ни в какие термодинамические выражения для параметров, которые могут быть изменены. Поскольку имеет смысл говорить только о разностях потенциалов, одному электроду можно произвольно приписать нулевое значение, и все другие электроды относить к нему. В качестве электрода с нулевым потенциалом выбирают *стандартный водородный электрод* (СВЭ). Этот электрод упоминался в разд. 11.4, его стандартный потенциал достигается, когда активность ионов водорода равна единице, газообразный водород имеет единичную летучесть (в большинстве наиболее точных экспериментов это соответствует давлению 1 атм) и температура равна 298,15 К (25°C):



Стандартный потенциал всех других электродов получен путем формирования элемента, в котором СВЭ находится слева, а исследуемый электрод — справа. Ионы и газы, включенные во второй электрод, приводятся к единичной активности, и стандартный потенциал правого электрода есть э. д. с. элемента:

$$E^\circ (\text{элемент}) = E_{\text{R}}^\circ - E^\circ (\text{СВЭ}) = E_{\text{R}}^\circ.$$

После установления стандартного потенциала электрода его можно использовать в комбинации с другими электродами, чтобы определить их стандартные потенциалы. С помощью подходящего подбора комбинаций электродов можно составить таблицу стандартных электродных потенциалов. Они приведены в табл. 12.1.

Иногда встречаются таблицы электродных потенциалов, в которых все знаки противоположны данным здесь. Это отражает разные условности выбора знака. Мы привели *стандартные потенциалы восстановления*; в других таблицах приводятся *стандартные потенциалы окисления*. Очень важно учитывать, какая использована условность. Это очень легко сделать по знаку, приводимому для электрода $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. При нашем выборе этот электрод имеет положительный потенциал. Следовательно, если в другой таблице ему приписана отрицательная величина, то перемените все знаки и действуйте дальше, как описано в этой книге.

Всегда нужно помнить о смысле знака электродного потенциала. Для относительно *положительных* электродов предпочтительно

Таблица 12.1

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С, E° (в В)

$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045	$\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,095
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925	$\frac{1}{2} \text{Sn}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ba}$	-2,90	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sr}$	-2,89	$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cu}$	0,337
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ca}$	-2,87	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{I}^-$	0,5355
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Mg}$	-2,37	$\frac{1}{2} \text{I}_3^- + e^- \rightleftharpoons \frac{3}{2} \text{I}^-$	0,536
$\frac{1}{2} \text{Be}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Be}$	-1,85	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{Al}$	-1,66	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Hg (ж.)}$	0,789
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Zn}$	-0,763	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7991
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Fe}$	-0,440	$\text{Hg}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
$\frac{1}{2} \text{Cd}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cd}$	-0,403	$\frac{1}{2} \text{Br}_2 \text{ (ж.)} + e^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	1,0652
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0,3363	$\text{H}^+ + \frac{1}{4} \text{O}_2 \text{ (газ)} + e^- \rightleftharpoons$	1,229
$\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ni}$	-0,250	$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O (ж.)}$	
$\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151	$\frac{7}{3} \text{H}^+ + \frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + e^- \rightleftharpoons$	1,33
$\frac{1}{2} \text{Sn}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}$	-0,136	$\rightleftharpoons \frac{7}{6} \text{H}_2\text{O (ж.)} + \frac{1}{3} \text{Cr}^{3+}$	
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Pb}$	-0,126	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (газ)} + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1,3595
$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ (газ)}$	0	$\frac{1}{3} \text{Au}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50
<i>Основные растворы</i>			
$\frac{1}{2} \text{Fe(OH)}_2 + e^- \rightleftharpoons$	-0,877	$\frac{8}{5} \text{H}^+ + \frac{1}{5} \text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons$	1,51
$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Fe} + \text{OH}^-$		$\rightleftharpoons \frac{4}{5} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{5} \text{Mn}^{2+}$	
$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons$	-0,828	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ (газ)} + \text{OH}^-$		$\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$	2,01
		$\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^-$	-0,56
		$\frac{1}{2} \text{S} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$	-0,48
		$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons$	-0,076
		$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{HO}_2^- + \frac{1}{2} \text{OH}^-$	

восстановление ($M^+ + e^- \rightarrow M$), а для относительно отрицательных электродов — окисление ($M^+ + e^- \leftarrow M$). Таким образом, системы с более высокими электродными потенциалами восстанавливаются системами с более низкими электродными потенциалами. Это значит, что достаточно одного взгляда на относительное положение двух электродов в таблице, чтобы сказать, будет ли один из них восстанавливать другой.

Пример (вопрос 5). Будет ли цинк вытеснять медь и магний из водных растворов их сульфатов?

Метод. Выясним, является ли $E^\circ(M^{2+}, M)$, где $M = \text{Cu}, \text{Mg}$, более положительным, чем $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$.

Ответ. Из табл. 12.1 видно, что $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$ и $E^\circ(\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}) = -2,37 \text{ В}$. Поскольку $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$, цинк вытеснит медь. $E^\circ(\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}) < E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$, и поэтому цинк не будет вытеснять магний.

Комментарий. Эти выводы можно сделать с минимальными затратами времени, просто определив относительное положение пар в таблице потенциалов восстановления: *высшее вытесняет низшее*.

Определение стандартных электродных потенциалов. Процедуру измерения E° электрода можно проиллюстрировать на каком-либо специальном примере; мы выберем имеющий важное значение электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Основное измерение состоит в определении э. д. с. элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{HCl} (m) | \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Наблюдаемая э. д. с. связана со стандартными электродными потенциалами формулой

$$E = E^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}) - (RT/F) \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}).$$

Активности можно выразить через моляльность m и средний коэффициент активности γ_{\pm} , задаваемый уравнением (11.1.5): $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$; тогда

$$E = E^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}) - (RT/F) \ln(m, \text{ моль/кг})^2 - (RT/F) \ln \gamma_{\pm}^2 \quad (12.2.1)$$

или

$$E + 2(RT/F) \ln(m, \text{ моль/кг}) = E^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}) - 2(RT/F) \ln \gamma_{\pm}.$$

По теории Дебая — Хюккеля для разбавленных растворов 1:1-электролитов $\lg \gamma_{\pm} = -0,509 (m, \text{ моль/кг})^{1/2}$. Поэтому последнее выражение можно переписать в виде

$$E + 2(RT/F) \ln(m, \text{ моль/кг}) = E^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}) + \\ + 2,34(RT/F) (m, \text{ моль/кг})^{1/2}.$$

Выражение слева можно определить для некоторого интервала моляльностей HCl в элементе; затем строится график зависимости этих значений от значений квадратного корня из моляльности и

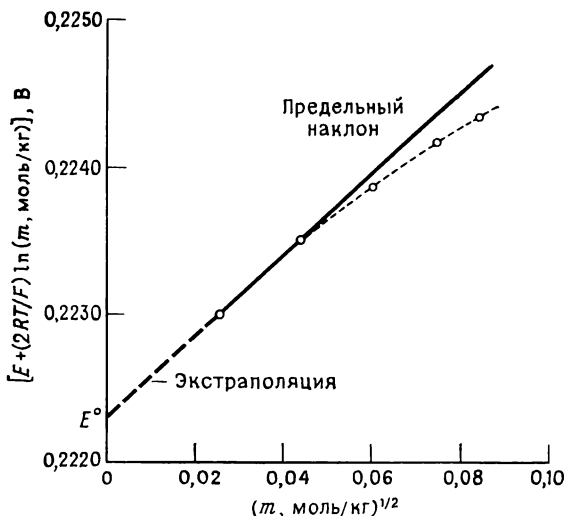


Рис. 12.8. Экспериментальное определение стандартной э. д. с. элемента.

производится экстраполяция к $m=0$. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, будет величиной $E^\circ(\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag})$ (рис. 12.8).

Измерение коэффициентов активности. Если известен стандартный электродный потенциал элемента, то коэффициент активности при любой ионной силе можно определить просто измерением э. д. с. элемента. Например, когда необходимо определить среднюю активность ионов в HCl моляльности m , используется уравнение (12.2.1), если измерена E .

12.3. Термодинамические данные, получаемые из э. д. с. элементов

Измерение э. д. с. представляет удобный путь для определения значений ΔG , ΔH и ΔS реакций.

Измерение ΔG° . Чтобы связать ΔG° с E° , комбинируем $E^\circ = (RT/F)\ln K$ с выражением $\Delta G_m^\circ = -RT\ln K$, выведенным в гл. 9 [уравнение (9.1.15)]. Тогда

$$\Delta G_m^\circ = -FE^\circ, \quad (12.3.1)$$

и поэтому знания E° для реакции достаточно для определения ΔG_m° . Индекс « m » относится к 1 молю электронов: в приведенном ниже примере объясняется, как обращаться с равновесиями, включающими переход нескольких электронов.

Это еще не все. Мы знаем, как связать ΔG° с ΔG для произвольных концентраций реагентов. Например, для реакции $A + BX \rightleftharpoons AX + B$

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\circ + RT \ln (a_A + a_B / a_A a_B),$$

и мы уже знаем, что при произвольном составе э. д. с. равна

$$E = E^\circ - (RT/F) \ln (a_A + a_B / a_A a_B).$$

Следовательно, сразу получаем, что

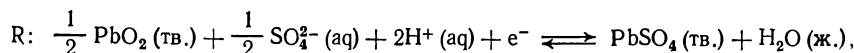
$$\Delta G_m = -FE. \quad (12.3.2)$$

Метод использования этих двух важных уравнений иллюстрируется в следующем примере.

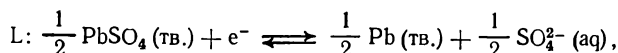
Пример (вопрос 10). Найдите значения ΔG_m° и ΔG_m при pH 4 для реакции $Pb + PbO_2$ (тв.) + $2H_2SO_4$ (aq) \rightleftharpoons $2PbSO_4$ (тв.) + $2H_2O$ (ж.).

Метод. Сначала используем уравнение (12.3.1). Это уравнение применимо к одноэлектронному переходу, поэтому изобразим приведенную выше реакцию таким способом. Полученная отсюда величина ΔG_m° относится к реакции 1 моля электронов: умножаем на 2, чтобы получить величину ΔG_m° для реакции 1 моля свинца. Затем с помощью уравнения (12.1.2) из E° получаем E .

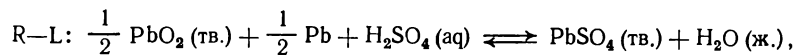
Ответ. Одноэлектронные полуреакции имеют вид



$$E_R^\circ = 1,68 \text{ В};$$



$$E_L^\circ = -0,41 \text{ В};$$



$$E^\circ = 2,09 \text{ В}.$$

Для перехода 1 моля электронов:

$$\begin{aligned} \Delta G_m^\circ &= -FE^\circ = (-9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}) \times (2,09 \text{ В}) = \\ &= -202 \cdot 10^3 \text{ Кл} \cdot \text{В/моль} = -202 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, для 1 моля свинца $\Delta G_m^\circ = -404 \text{ кДж/моль}$.

Когда pH 4, величина E_R равна

$$\begin{aligned} E_R &= E_R^\circ + (RT/F) \ln a(H^+)^2 = E_R^\circ - 2(2,303RT/F) \text{ pH} = \\ &= 1,68 \text{ В} - 2(0,059 \text{ В}) \times 4 = 1,21 \text{ В}. \end{aligned}$$

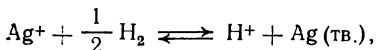
Следовательно, $E = 1,21 \text{ В} - (-0,41 \text{ В}) = 1,62 \text{ В}$, т. е. для 1 моля свинца $\Delta G_m = -2 \times (9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}) \times (1,21 \text{ В}) = -312 \text{ кДж/моль}$.

Комментарий. На этой реакции основано действие свинцового аккумулятора (автомобильная батарея). Расчет показывает, что максимальное количество электрической работы, получаемое при потреблении 1 моля (207 г) свинца в реакции со всеми компонентами в стандартных состояниях, равно 404 кДж. В более слабой кислоте получается меньше работы. Еще раз отметим, каким образом используют уравнение (12.3.1), когда переходит более одного электрона.

Значения ΔG_m° для реакций с участием ионов можно очень легко рассчитать из таблиц функций Гиббса для ионов в растворе. Они приводятся в виде мольных функций Гиббса для ионов с использованием *условности*, что ΔG_m° для гидратированного протона равна нулю:

$$G_m^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = \mu^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) \equiv 0.$$

Величины ΔG_m° можно определить из измерений стандартных электродных потенциалов. Например, функция Гиббса для иона Ag^+ в воде получается из известного $E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag})$, так как э. д. с. элемента $\text{H}_2|\text{H}^+||\text{Ag}^+|\text{Ag}$ отвечает реакции



и, поскольку $-FE^\circ = \Delta G_m^\circ$,

$$-FE^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = \mu_{\text{H}^+}^\circ(\text{aq}) + \mu_{\text{Ag}}^\circ(\text{тв.}) - \mu_{\text{Ag}^+}^\circ(\text{aq}) - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^\circ(\text{газ}).$$

Стандартные химические потенциалы элементов принимаются равными нулю (см. гл. 9), а поскольку мы приняли, что $\mu_{\text{H}^+}^\circ(\text{aq}) = 0$, получаем

$$\mu_{\text{Ag}^+}^\circ(\text{aq}) = FE^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 77,1 \text{ кДж/моль.}$$

Функции Гиббса для ионов приведены в табл. 12.2.

Температурная зависимость э. д. с. элемента. Э. д. с. элемента связана с изменением функции Гиббса для реакции в этом элементе уравнением (12.3.2). Изменение ΔG с температурой дается уравнением (6.2.2):

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S.$$

Следовательно, изменение э. д. с. элемента с температурой составляет

$$(\partial E / \partial T)_p = \Delta S_m / F. \quad (12.3.3)$$

Простым измерением градиента э. д. с. элемента по температуре получаем величину изменения энтропии реакции в элементе. Применение того же метода к E° дает изменение стандартной мольной энтропии ΔS_m° , что является некалориметрическим методом определения энтропии ионов (см. гл. 5, стр. 161). Поскольку $\Delta G = \Delta H -$

Таблица 12.2

Стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса для ионов в воде при 298 К

Ион	H° , кДж/моль	S° , Дж/(К·моль)	G° , кДж/моль
H ⁺	0	0	0
Li ⁺	-278,44	14,2	-293,80
Na ⁺	-239,66	60,2	-261,87
K ⁺	-251,2	102,5	-282,28
NH ₄ ⁺	-132,8	112,0	-79,50
Ca ²⁺	-541,96	-55,2	-553,04
Cu ²⁺	64,39	-98,7	65,03
Zn ²⁺	-152,4	-106,5	-147,21
Fe ²⁺	-118,7	-113,4	-84,91
Fe ³⁺	-98,0	-293,3	-10,50
OH ⁻	-229,94	-105,4	-157,30
Cl ⁻	-167,45	55,10	-131,17
Br ⁻	-120,9	80,71	-102,82
I ⁻	-55,94	109,4	-51,67
SO ₄ ²⁻	-907,51	17,2	-741,99
PO ₄ ³⁻	-1284,1	-217,6	-1025,5

Оценка абсолютных величин параметров для реакции H⁺(газ) → H⁺(aq) дает значения $\Delta H^\circ = -1090$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -21$ Дж/(К·моль) и $\Delta G^\circ = -1104$ кДж/моль.

— $T\Delta S$, комбинацией двух уравнений получаем изменение энтальпии реакции:

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m = -F [E - T(\partial E/\partial T)_p]. \quad (12.3.4)$$

Это чисто некалориметрический метод определения изменения энтальпии реакции.

Пример (вопрос 10). При 20 °С стандартная э. д. с. элемента Pt, H₂|HCl(aq), Hg₂Cl₂(тв.)|Hg равна 0,2692 В, а при 30 °С равна 0,2660 В. Определите значения ΔG_m° , ΔH_m° и ΔS_m° при 25 °С.

Метод. В элементе происходит реакция $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{Hg}(\text{ж.}) + \text{HCl}(\text{aq})$; такой способ записи соответствует одноэлектронному переходу. Используем уравнение (12.3.1) для ΔG_m° и найдем ΔS_m° из температурного коэффициента ΔG_m° . Значение ΔH_m° получаем из $\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ$.

Ответ. Из уравнения (12.3.1) имеем $\Delta G_m^\circ = -FE^\circ$.

Поэтому

$$\Delta G_m^\circ(293 \text{ K}) = -(9,649 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}) \times (0,2692 \text{ В}) = -25,98 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta G_m^\circ (303 \text{ K}) = -(9,649 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}) \times (0,2660 \text{ В}) = -25,67 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда

$$\Delta G_m^\circ (298 \text{ K}) = -25,82 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^\circ}{\partial T} \right)_{298 \text{ K}} \approx \frac{[-25,67 - (-25,98)] \text{ кДж/моль}}{(303 - 293) \text{ K}} = 31,00 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}.$$

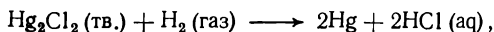
Следовательно,

$$\Delta S_m^\circ = -(\partial \Delta G_m^\circ / \partial T)_{298 \text{ K}} = -31,00 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}$$

и

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\circ &= \Delta G_m^\circ + T \Delta S_m^\circ = -25,82 \text{ кДж/моль} + (298 \text{ K}) \times (-31,00 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}) = \\ &= -35,06 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Комментарий. Чтобы получить изменения соответствующих параметров для реакции



просто умножаем полученные величины на 2. Тогда при 298 K

$$\Delta G_m^\circ = -51,64 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_m^\circ = -62 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}$$

и

$$\Delta H_m^\circ = -70,12 \text{ кДж/моль}.$$

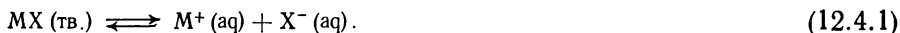
Энтропию ионов в растворе можно обсуждать, приняв энтропию гидратированного протона равной нулю: $S^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) \equiv 0$. Энтропии других ионов можно получить или из энтальпий их образования (стр. 131), или измерением температурной зависимости э. д. с. элемента. Список стандартных энтропий приведен в табл. 12.2. Они изменяются ожидаемым образом в соответствии со способностью ионов упорядочивать расположение окружающих их молекул воды. Так, небольшие высокозаряженные ионы вызывают образование локальных структурированных областей окружающих их молекул воды, и это уменьшает энтропию системы в большей степени, чем в случае больших однозарядных ионов.

Абсолютная энтропия протона в водном растворе может быть определена на основании модели структуры, которую он создает в воде; эта величина принята равной $-21 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}$, причем отрицательный знак отражает упорядочивание растворителя, индуцированное протоном.

12.4. Простое применение измерений э. д. с.

Электрохимические измерения являются основой разнообразных и многочисленных вычислений и измерений в химии. Некоторые из них рассмотрены в этом разделе.

Произведение растворимости. Растворимость плохо растворимой соли MX можно рассмотреть, исходя из равновесия



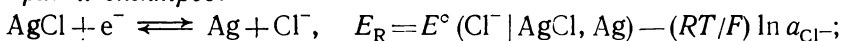
Активность чистого твердого MX равна единице, и поэтому константа равновесия для этой реакции $K_s = a_{\text{M}^+} a_{\text{X}^-}$. Когда растворимость настолько мала, что коэффициенты активности равны единице, концентрации ионов можно оценить из выражения $K_s \approx (m_{\text{M}^+}, \text{ моль/кг}) (m_{\text{X}^-}, \text{ моль/кг})$. Поскольку в отсутствие других частиц $m_{\text{M}^+} = m_{\text{X}^-}$,

$$m_{\text{M}^+} \approx K_s^{1/2} \text{ моль/кг}. \quad (12.4.2)$$

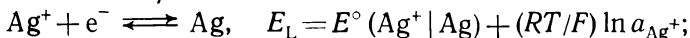
Величину K_s , *произведение растворимости*, можно предсказать из стандартных электродных потенциалов, подобранных так, чтобы суммарная реакция в элементе была равновесием растворимости [уравнение (12.4.1)].

Рассмотрим случай хлорида серебра. Элемент $\text{Ag} | \text{Ag}^+ | \text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$ можно проанализировать следующим образом:

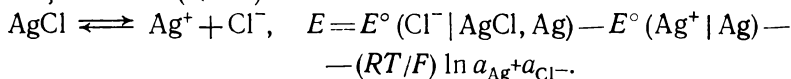
правый электрод:



левый электрод:



общая э.д.с. (R—L):



При равновесии в элементе (которое представляет собой интересное нас равновесие растворения) $E = 0$, и поэтому

$$(RT/F) \ln K_s = E^\circ (\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}) - E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}).$$

Оба стандартных потенциала известны: соответственно $+0,2223$ и $+0,7991$ В (табл. 12.1); поэтому

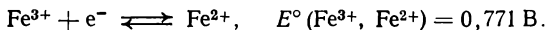
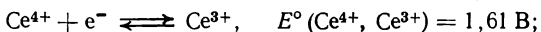
$$\lg K_s = \{(0,2223 \text{ В}) - (0,7991 \text{ В})\} / (0,05915 \text{ В}) = -10.$$

Это показывает, что произведение растворимости очень мало ($K_s \approx \approx 10^{-10}$) и что концентрация насыщенного раствора приблизительно равна 10^{-5} моль/кг.

Потенциометрическое титрование. При окислительно-восстановительном титровании восстановленная форма иона (например, Fe^{2+}) окисляется добавлением некоторого окислителя (например, Ce^{4+}), и суммарную реакцию



можно рассматривать как две полуреакции:



Ионы $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ обуславливают появление потенциала $E(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$ на платиновом электроде, помещенном в раствор, а ионы $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$ — появление потенциала $E(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+})$ на том же самом электроде. Потенциал может иметь только одно значение, поэтому эти потенциалы должны быть равными. Следовательно, на любой стадии титрования электродный потенциал можно записать как

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}) + (RT/F) \ln(a_{\text{Ce}^{4+}}/a_{\text{Ce}^{3+}}) = \\ &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}). \end{aligned}$$

Когда еще не добавлен церий, потенциал электрода является характеристичным для пары $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$. Когда добавлено так много церия, что он доминирует в растворе, потенциал характеристичен для пары $\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$. Сейчас мы покажем, что потенциал изменяется, как показано на рис. 12.9, и что конечная точка титрования (когда все количество Fe^{2+} окислилось) является точкой, в которой потенциал изменяется очень быстро от близкого к $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$ до близкого к $E^\circ(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+})$.

Рассмотрим потенциал электрода, когда добавлено лишь немного церия и когда лишь немного Fe^{2+} окислилось до Fe^{3+} . Если ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} находятся в отношении 1/1000 (например, 0,1% Fe^{3+} и 99,9% Fe^{2+}), то потенциал электрода равен $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) + (0,059 \text{ В}) \lg(1/1000)$, или $E^\circ - (0,177 \text{ В})$. При добавлении количества церия, достаточного для увеличения количества Fe^{3+} на 1%

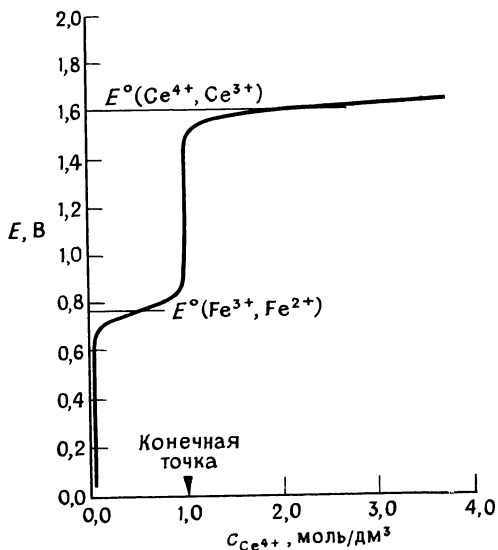
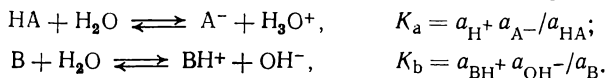


Рис. 12.9. Изменение э.д.с. при титровании $\text{Fe}(\text{II})$ раствором $\text{Ce}(\text{IV})$.

(до 1,1%), потенциал изменяется до $E^\circ + (0,059 \text{ В}) \lg(1,1/98,9)$, или до $E^\circ - (0,118 \text{ В})$. При таком небольшом изменении концентрации электродный потенциал изменился на 59 мВ. В противоположность этому на полпути к конечной точке ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} находятся в отношении 1/1 (по 50% каждого) и потенциал электрода равен $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$. Изменение на 1% вызывает изменение потенциала до $E^\circ + (0,059 \text{ В}) \lg(51/49)$, или до $E^\circ + (0,0010 \text{ В})$, т. е. на этой стадии потенциал изменяется лишь на 1,0 мВ. Вблизи конечной точки отношение достигает 1000/1, и поэтому потенциал снова резко изменяется при 1%-ном сдвиге степени окисления. Этим объясняется изменение потенциала электрода по типу «быстро — медленно — быстро», как указано слева на рис. 12.9. Справа от конечной точки церий находится в избытке, и потенциал лучше выражать через потенциал $E(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+})$ с учетом постепенно изменяющейся активности церия.

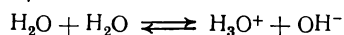
pK и pH. По классификации Бренстеда — Лоури, кислота — донор протона, а основание — акцептор протона. Эти определения можно обобщить, но для нашей цели их достаточно. Кислота HA и основание B обуславливают следующие равновесия в воде:



В каждом случае предполагается, что активность воды постоянна и входит в константы диссоциации кислоты и основания K_a и K_b .

В первом равновесии частица A^- является акцептором протона. Следовательно, по определению Бренстеда — Лоури, она является основанием, и ее называют *сопряженным основанием* кислоты HA. Подобно этому, BH^+ может отдавать протон, и ее называют *сопряженной кислотой* основания B. В первом равновесии H_2O играет роль основания, так как она принимает протон от HA, а H_3O^+ — сопряженная ему кислота. Во втором равновесии H_2O играет роль кислоты, а OH^- — сопряженное ей основание.

Вода может выступать в роли как кислоты, так и основания. Следовательно, даже в чистой воде существует *равновесие автопротолиза*.



с константой равновесия

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}, \quad (12.4.3)$$

в которой обе активности воды входят в K_w . При 25°C $K_w = 1,008 \times 10^{-14}$, и эта очень небольшая величина показывает, что диссоциирует очень небольшая часть молекул воды. Поскольку концентрация ионов невелика, активности можно заменить моляльностями; таким образом, $K_w \approx (m_{\text{H}^+}, \text{ моль/кг}) (m_{\text{OH}^-}, \text{ моль/кг})$. Вследствие

Таблица 12.3

Константы диссоциации при 25 °С (рК в водном растворе)

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_b
Вода	13,997		9,42
Уксусная кислота	4,756		3,25
Масляная кислота	4,82		3,02
Молочная кислота	3,86		3,24
Янтарная кислота	4,207	5,636	11,65
Фосфорная кислота	2,148	7,198	5,52
Ион аммония	9,245		Гидроксид
Ион метиламмония	10,615		аммония
Глицин	2,350	9,780	

электрической нейтральности $m_{H^+} = m_{OH^-}$, и поэтому концентрация водородных ионов (в виде H_3O^+) или ионов OH^- равна

$$m_{H^+} \approx K_w^{1/2} \text{ моль/кг} \approx 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг.}$$

Сила кислоты или основания измеряется их константами диссоциации. Сильные кислоты — сильные доноры протонов, и их K_a велики; сильные основания — сильные акцепторы протонов, и их K_b велики. Например, в водном растворе H_2SO_4 имеет $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$, а NH_3 имеет $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Слабые кислоты и основания имеют низкие значения K_a и K_b , так как протонное равновесие сдвинуто соответственно в сторону HA и B . Например, при комнатной температуре для уксусной кислоты $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а для водного раствора мочевины $K_b = 1,5 \cdot 10^{-14}$.

Масштаб изменения величин K_a и K_b очень велик и охватывает много порядков величины. Для удобства пользуются величинами pK_a и pK_b , которые определяются как

$$pK_a = -\lg K_a, \quad pK_b = -\lg K_b. \quad (12.4.4)$$

Логарифм имеет основание 10, и поэтому p означает отрицательную степень 10. При таком обозначении pK_a уксусной кислоты равна 4,8 (табл. 12.3).

Концентрация протонов играет важную роль во многих областях химии, и, подобно K_a и K_b , она может меняться в пределах многих порядков величины. Например, в нейтральном растворе $m_{H^+} \approx 10^{-7}$ моль/кг, в одномолярном растворе сильной кислоты $m_{H^+} \approx 1$ моль/кг, а в одномолярном растворе сильного основания $m_{OH^-} \approx 1$ моль/кг, так что $m_{H^+} \approx K_w/m_{OH^-} \approx 10^{-14}$ моль/кг. Актив-

ность протонов удобно измерять в шкале рН, которая определяется как

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (12.4.5)$$

и охватывает 15 порядков величины в интервале 0—14. Важно отметить, что рН 7,0 соответствует нейтральности (при 25 °С; однако при 100 °С pK_w уменьшается до 12,32, и тогда нейтральность соответствует $\text{pH} \approx 6,2$), $\text{pH} < 7,0$ соответствует кислому раствору (a_{H^+} превышает a_{OH^-} , так как a_{H^+} и a_{OH^-} всегда связаны соотношением $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w \approx 10^{-14}$), а $\text{pH} > 7,0$ соответствует щелочному раствору (a_{OH^-} превышает a_{H^+}). При очень низкой ионной силе активности можно заменить на моляльность и для большей точности можно внести поправки, применяя предельный закон Дебая — Хюккеля.

Измерение рН раствора является ключом к определению силы кислот и оснований. Например, величина pK_a уксусной кислоты может быть определена измерением рН ряда смесей уксусной кислоты и ацетата натрия. Если приготовлен раствор с моляльностью по кислоте m и по соли m' , то можно написать

$$m_{\text{HA}} = m - m_{\text{H}^+} \quad (\text{каждый диссоциированный протон уменьшает количество HA}),$$

$$m_{\text{A}^-} = m_{\text{H}^+} + m' \quad (\text{каждая диссоциированная молекула HA дает ион A}^- \text{ на каждый образующийся протон; каждая молекула соли полностью диссоциирует и дает ион A}^-).$$

Таким образом, константа диссоциации кислоты равна

$$K_a = K_a^m K_a^y = \left\{ \frac{(m_{\text{H}^+}, \text{ моль/кг}) (m_{\text{A}^-}, \text{ моль/кг})}{(m_{\text{HA}}, \text{ моль/кг})} \right\} \left\{ \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \right\} = \\ = \left\{ \frac{m_{\text{H}^+} (m_{\text{H}^+} + m')}{(m - m_{\text{H}^+})} \right\} \gamma_{\pm}^2.$$

Опустим для краткости обозначения моль/кг и примем, что $\gamma_{\text{HA}} = 1$. Параметр γ_{\pm} — это средний коэффициент активности H^+ и A^- при экспериментальной концентрации. Следовательно, измерив рН, переведа ее в моляльность протонов и оценив коэффициент активности, можно получить величину K_a . Аналогичные расчеты делаются при определении K_b .

Пример (вопрос 14). Ниже приведены результаты измерений рН растворов, содержащих 0,10 моль/дм³ уксусной кислоты и различные моляльные концентрации ацетата натрия. Найдите pK_a кислоты.

$m_{\text{соль}}$, моль/кг	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
рН	3,58	3,87	4,06	4,19	4,30

Метод. В этом примере не будем учитывать коэффициенты активности и примем, что $\text{pH} \approx -\lg m_{\text{H}^+}$. Используем приведенное выше выражение для K_a ,

приняв все активности равными моляльностям. Экстраполируем к нулевой моляльности соли (m').

$$\text{Ответ. } K_a = \frac{m_{\text{H}^+} [m_{\text{H}^+} + m']}{[m - m_{\text{H}^+}]}$$

Поскольку $m_{\text{H}^+} \approx 10^{-\text{pH}}$,

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \lg \left\{ \frac{m' + 10^{-\text{pH}}}{m - 10^{-\text{pH}}} \right\}$$

При $m' = 0$ и m (моль/кг) = 0,10 $\text{p}K_a = \text{pH} - \lg [10^{-\text{pH}} / (10^{-1} - 10^{-\text{pH}})]$; поэтому экстраполируем приведенные выше значения pH к $m' = 0$. При $m' = 0$ находим, что pH 2,79; следовательно,

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= 2,79 - \lg [10^{-2,79} / (10^{-1} - 10^{-2,79})] = \\ &= 2,79 - \lg [0,00162 / (0,10000 - 0,00162)] = \\ &= 2,79 - \lg [0,00162 / 0,09838] = 3,57. \end{aligned}$$

Комментарий. Чтобы ввести поправку на активности ионов, можно использовать предельный закон Дебая — Хюккеля и расчет экстраполировать к нулевой ионной силе.

Измерить pH раствора очень просто. Можно измерить потенциал водородного электрода, помещенного в раствор. Если левым электродом является каломельный электрод с потенциалом E (кал.), а правым — водородный электрод, то э. д. с. элемента будет

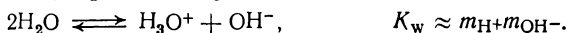
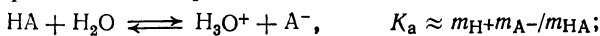
$$E = E^\circ (\text{СВЭ}) + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} - E (\text{кал.}) = -(0,059 \text{ В}) \text{pH} - E (\text{кал.}).$$

Таким образом, pH можно измерить просто определением э. д. с. этого элемента. Для этой цели широко используется *стеклянный электрод*, чувствительный к активности H^+ .

Очень удобно проводить кислотно-основное титрование, контролируя pH раствора. В случае титрования сильных кислот сильными основаниями конечная точка титрования берется при pH 7, но в других случаях (например, слабая кислота — сильное основание) ситуация усложняется *реакцией сольволиза (гидролиза*, если растворитель — вода).

Эти особенности можно проиллюстрировать, рассчитывая pH раствора на той стадии титрования, когда раствор эквивалентен смеси m_{HA}^0 слабой кислоты и m_{MA}^0 соли MA (образующейся при реакции основания MOH с некоторым количеством первоначально содержащейся кислоты HA). В начале титрования основание еще не добавлено и поэтому $m_{\text{MA}}^0 = 0$; в конечной точке добавлено как раз достаточное количество основания, чтобы перевести всю кислоту в соль, и поэтому $m_{\text{HA}}^0 = 0$. Для простоты будем записывать m (моль/кг) просто как m .

pH связана с равновесиями



На каждой стадии титрования заряд нейтрален, следовательно, концентрации положительных и отрицательных ионов должны быть равными. Это выражается формулой

$$m_{\text{H}^+} + m_{\text{M}^+} = m_{\text{A}^-} + m_{\text{OH}^-} \quad (\text{нейтральность заряда}).$$

Поскольку соль MA полностью диссоциирована, $m_{\text{M}^+} = m_{\text{MA}}^0$. На каждой стадии число имеющихся групп A (в виде HA или A⁻) равно сумме номинальных концентраций HA и MA:

$$m_{\text{HA}}^0 + m_{\text{MA}}^0 = m_{\text{HA}} + m_{\text{A}^-} \quad (\text{сохранение массы})$$

[m_{HA}^0 — количество кислоты в диссоциированной ($\text{H}^+ + \text{A}^-$) или недиссоциированной (HA) форме]. Исключение m_{OH^-} , m_{A^-} и m_{HA} из этих четырех соотношений приводит к уравнению для m_{H^+} :

$$m_{\text{H}^+} = \frac{m_{\text{HA}}^0}{1 + (m_{\text{H}^+}/K_a)} + \frac{K_w}{m_{\text{H}^+}} - \frac{m_{\text{MA}}^0}{1 + (K_a/m_{\text{H}^+})}. \quad (12.4.6)$$

Это выражение можно преобразовать в кубическое уравнение для m_{H^+} и получить решение уравнения. Это решение довольно сложно, поэтому разумнее ввести приближенные предположения.

До начала титрования соли нет ($m_{\text{MA}}^0 = 0$), и поэтому значение pH соответствует pH водного раствора слабой кислоты. В конце титрования третий член справа равен нулю. Во многих случаях член K_w/m_{H^+} значительно меньше члена, пропорционального m_{HA}^0 . Кислота настолько слабая, что $m_{\text{H}^+}/K_a \gg 1$ (K_a очень мала). Тогда

$$m_{\text{H}^+} \approx m_{\text{HA}}^0 K_a / m_{\text{H}^+}$$

или

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg (m_{\text{HA}}^0, \text{ моль/кг}). \quad (12.4.7)$$

Примерно посредине между начальной и конечной точками K_w можно не учитывать, поскольку при автопротолизе образуется мало протонов в сравнении с их количеством, образующимся из кислоты, присутствующей еще в достаточном количестве. Для слабой кислоты m_{H^+} мала, и поэтому левой частью уравнения можно пренебречь, при этом остается

$$\frac{m_{\text{HA}}^0}{m_{\text{MA}}^0} = \frac{1 + m_{\text{H}^+}/K_a}{1 + K_a/m_{\text{H}^+}}.$$

Если $m_{H^+} \gg K_a$, то знаменатель примерно равен 1, а числитель примерно равен m_{H^+}/K_a ; таким образом, приближительное решение для m_{H^+} имеет вид

$$pH \approx pK_a + \lg(m_{MA}^0/m_{HA}^0). \quad (12.4.8)$$

Точно в средней точке $m_{MA}^0 = m_{HA}^0$, и тогда $pH = pK_a$. В этой области pH изменяется медленно, что можно показать такими же расчетами, которые были проделаны для случая окислительно-восстановительных реакций.

В конечной точке вся кислота заменяется солью и $m_{HA}^0 = 0$. В этом случае первый член в правой части уравнения (12.4.6) исчезает. Так как $K_w \approx 10^{-14}$, то при $m_{H^+} < 10^{-8}$ моль/кг левая часть уравнения примерно на два порядка меньше, чем K_w/m_{H^+} . В этом случае нужно решить уравнение

$$K_w/m_{H^+} \approx m_{MA}^0/(1 + K_a/m_{H^+}).$$

Это квадратное уравнение относительно m_{H^+} , и его легко решить. Если концентрация протонов настолько мала, что $K_a/m_{H^+} \gg 1$ (например, если $m_{H^+} < 10^{-8}$ моль/кг, то это справедливо, когда $K_a > > 10^{-6}$), то

$$pH \approx \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} \lg(m_{MA}^0, \text{ моль/кг}). \quad (12.4.9)$$

Это уравнение дает простое правило для расчета pH раствора соли слабой кислоты и сильного основания. Соответствующее выражение для соли слабого основания и сильной кислоты имеет вид

$$pH \approx \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg(m_{BX}^0, \text{ моль/кг}). \quad (12.4.10)$$

Пример (вопрос 16). Каково значение pH в точке эквивалентности при титровании 0,01 моль/кг масляной кислоты ($pK_a = 4,82$) концентрированным раствором сильного основания?

Метод. Точкой эквивалентности одноосновной — однокислотной системы называется точка, в которой число молей добавленного основания равно числу молей первоначально взятой кислоты: тогда формально вся кислота находится в виде соли. Следовательно, pH в точке эквивалентности такая же, как pH водного раствора соли (бутирата натрия). Поэтому используем уравнение (12.4.9).
Ответ. Используем значения $pK_a = 4,82$, $pK_w = 13,997$, $m_{MA}^0 = 0,01$ моль/кг; тогда

$$pH = \frac{1}{2} (13,997) + \frac{1}{2} (4,82) + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 7,00 + 2,41 - 1,00 = 8,41.$$

Комментарий. Таким образом, индикатор для этого титрования должен изменять окраску около pH 8,4. Мы сказали «концентрированный раствор сильного основания», чтобы не возникал вопрос об изменении объема образца.

Когда добавлено так много сильного основания, что титрование уже происходит после конечной точки, pH определяется количеством основания, а поскольку на каждой стадии $m_{H^+} m_{OH^-} = K_w$ (за исключением поправок на коэффициент активности), конечное

значение рН определяется из выражения $m_{H^+} \approx K_w/m_{OH^-}^0$, где $m_{OH^-}^0$ — избыток основания:

$$pH \approx pK_w + \lg(m_{OH^-}^0, \text{ моль/кг}). \quad (12.4.11)$$

На основе этих результатов можно нарисовать общую форму кривой рН (рис. 12.10). Пока не достигнута точка нейтрализации, рН медленно повышается от значения, задаваемого уравнением (12.4.7), затем быстро изменяется до значения, которое дается уравнением (12.4.9) в точке эквивалентности, после прохождения этой точки рН медленно изменяется по направлению к ее конечному значению, определяемому уравнением (12.4.11). Конечную точку титрования очень легко обнаружить в области, где рН изменяется наиболее быстро.

Медленный рост рН вблизи $m_{HA}^0 = m_{MA}^0$ [уравнение (12.4.8)] является основой действия *буферных растворов*. Такие растворы поддерживают приблизительно постоянное значение рН при добавлении небольших количеств кислот или оснований и играют жизненно важную роль в биологических процессах. Например, рН крови поддерживается в области 7,0—7,9, а рН слюны равен 6,8. В желудке пищеварение происходит в кислой среде, и рН желудочного сока поддерживается при 1,6—1,8 (клетки слизистой оболочки желудка выделяют в день около литра приблизительно одномолярного раствора HCl). Последствия нарушения процессов забуферивания среды в желудке могут быть фатальными; эти процессы связаны с ионными равновесиями.

Математической основой действия буферов является логарифмический ход рН [уравнение (12.4.8)], который совершенно не имеет наклона при $pH \approx pK_a$. Физическая причина состоит в

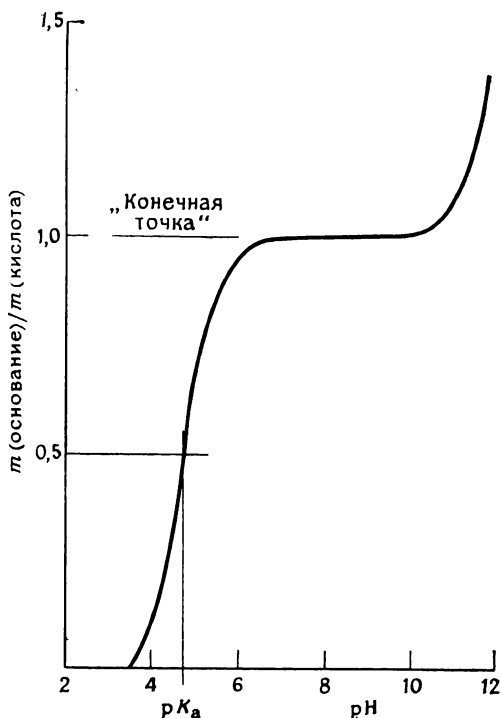
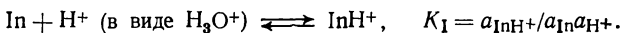


Рис. 12.10. Изменение рН при титровании слабой кислоты сильным основанием.

том, что при добавлении кислоты к буферному раствору равновесие $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ сдвигается влево, чтобы поддержать K_a на постоянном уровне, а это может осуществиться, поскольку A^- образуется из соли MA . При добавлении основания K_w поддерживается постоянной путем уменьшения активности протонов, но изъятые протоны могут восполняться диссоциацией HA , которая происходит, чтобы поддержать постоянной K_a .

Быстрое изменение рН вблизи конечной точки является основой *индикаторного* обнаружения. Кислотно-основный индикатор обычно представляет собой некую большую органическую молекулу, которая может существовать или в протонированной, или в непротонированной форме, из которых одна окрашена. Если эти две формы обозначить InH^+ и In , то в растворе будет равновесие:



В конечной точке титрования рН изменяется резко на несколько единиц; это значит, что m_{H^+} изменяется на несколько порядков величины. Если используется небольшое количество индикатора, то реакция $\text{In} + \text{H}^+$ не влияет на рН, но, чтобы установить величину K_1 , относительные количества InH^+ и In должны изменяться в значительной степени. Поэтому при различной окраске указанных форм раствор, содержащий индикатор, резко изменяет окраску в конечной точке титрования. Вопрос, связанный с выбором индикаторов для разных видов титрования, рассматривается в задаче.

Литература

- Bockris J. O'M., Reddy A. K. N.*, Modern electrochemistry, Plenum, New York, 1970.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963.
- MacInnes D. A.*, The principles of electrochemistry, Dover, New York, 1961.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1954.
- Kortum G.*, Treatise on electrochemistry, Elsevier, Amsterdam, 1951.
- Bell R. P.*, The proton in chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1959.
- Eisenman G., Bates R., Matlock G., Friedman S. M.*, The glass electrode, Interscience, New York, 1965.
- Bates R. G.*, Determination of pH: theory and practice, Wiley, New York, 1973.
- Noble D.*, The initiation of the heartbeat, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- Conway B. E.*, Electrochemical data, Elsevier, Amsterdam, 1952.

Задачи

12.1. Напишите реакции в элементах, а также реакции в левом и правом полуэлементах для следующих элементов: а) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{газ}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$; б) $\text{Pt} | \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3 | \text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 | \text{Pt}$; в) $\text{Cu} | \text{CuCl}_2 || \text{MnCl}_2, \text{HCl} | \text{MnO}_2, \text{Pt}$; г) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{HBr}(\text{aq}) | \text{AgBr}, \text{Ag}$.

12.2. Придумайте элементы, в которых протекают следующие реакции: а) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}$; б) $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Ag}$; в) $\text{H}_2(\text{газ}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$; г) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2$; д) $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{aq})$.

12.3. Каковы стандартные э. д. с. элементов из двух предыдущих задач? Какой электрод является положительным?

12.4. На основании данных по электродным потенциалам (табл. 12.1) рассчитайте ΔG_m° (298 К) для следующих реакций: а) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2$;

б) $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2$; в) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{aq}) + 2\text{KI}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{тв.}) + 2\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$;

г) $\text{Pb} + \text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{PbCO}_3 + \text{Zn}$.

12.5. Рассчитайте константы равновесия для следующих реакций при 25 °С (водные растворы): а) $\text{Sn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{SnSO}_4$; б) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$; в) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$.

12.6. В лабораторном эксперименте был изготовлен элемент $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(a_+ = 1) || \text{CuSO}_4(a_+ = 1) | \text{Cu}$. Используя данные табл. 12.1, установите: а) его э. д. с. при 25 °С, б) значение ΔG для реакции в элементе и в) константу равновесия для этой реакции. Каково отношение активностей этих двух электролитов, когда элемент «истощен»?

12.7. Другой исследованный элемент включает окислительно-восстановительную реакцию, которая связана с переносом двух электронов в каждом акте восстановления ионов. Это элемент $\text{Al} | \text{Al}^{3+}(\text{aq}) || \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) | \text{Pt}$. Напишите реакцию в элементе. Установите: а) э. д. с. элемента, когда все активности равны 0,1 и 1,0, б) значение ΔG° для этой реакции и в) ее константу равновесия. Что является положительным электродом? В каком направлении имеют тенденцию перемещаться электроны?

12.8. Изготовлен тот же элемент, что и в предыдущей задаче, но с тем отличием, что концентрации Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} были равными 0,01 моль/кг каждая. Какова э. д. с. элемента?

12.9. Придумайте элемент с общей реакцией $\text{Pb}(\text{тв.}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{тв.}) + 2\text{Hg}(\text{ж.})$. Какова э. д. с. элемента, когда содержащийся в нем электролит насыщен свинцом? [$K_{\text{пр}}(\text{PbSO}_4) = 2,43 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{пр}}(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 1,46 \cdot 10^{-6}$].

12.10. Какова э. д. с. элемента $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм}) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(1 \text{ атм}), \text{Pt}$, когда $m_1 = 0,1$ моль/кг и $m_2 = 0,2$ моль/кг? Какой будет э.д.с. этого элемента, если давление газа в правом электроде увеличить до 10 атм?

12.11. При высоком давлении водород ведет себя неидеально, и его уравнение состояния можно представить вириальным разложением $pV_m/RT = 1 + 5,37 \times 10^{-4}(p, \text{ атм}) + 3,5 \cdot 10^{-8}(p, \text{ атм})^2$. Э.д.с. элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl}(0,1 \text{ моль/кг}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ измерена до давления 1000 атм [Hainsworth W. R., Rowley H. J., McInnes D. A., J. Am. Chem. Soc., 46, 1437 (1924)], и было получено хорошее согласие между экспериментом и теоретическим выражением вплоть до 600 атм, если считать, что значительное изменение объема связано только с водородом. Выше этого давления становится существенным изменение объема других компонентов. Какова э. д. с. элемента при давлении 500 атм?

12.12. Летучесть газа можно определить электрохимически, рассматривая зависимость электродного потенциала от давления. Для элемента $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм}) | \text{HCl}(0,01 \text{ моль/кг}) | \text{Cl}_2, \text{Pt}$ при 25 °С были получены следующие значения э. д. с. для разных давлений хлора. Какова летучесть и коэффициент летучести хлора при указанных давлениях?

p , атм	1	50	100
E , В	1,5962	1,6419	1,6451

12.13. В элементе $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм}) | \text{HCl}(m) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ появилась течь. В результате в разбавленную хлористоводородную кислоту смогла просачиваться вода, так что

моляльность изменялась во времени в соответствии с уравнением m (моль/кг) = $= 1,00/(1+kt)$. Какой будет зависимость потенциала от времени? Сначала не учитывайте коэффициентов активности, а затем введите их, используя предельный закон Дебая — Хюккеля. Составьте эскизы результатов расчетов и рассчитайте $(\partial E/\partial t)$.

12.14. В топливном элементе химическая энергия превращается в электрическую энергию без использования расточительного процесса сгорания, нагревающего водяной пар для использования в турбине, в которой тепловая энергия превращается в электрическую. Какова максимальная э. д. с., получаемая от элемента, в котором водород и кислород (оба при давлении 1 атм) соединяются на поверхности катализатора? Какое максимальное количество электрической работы можно получить в расчете на моль водорода?

12.15. В настоящее время широко исследуется применение газообразных углеводородов в топливных элементах. Рассчитайте максимальное количество теплоты, максимальное количество работы и максимальное количество электрической работы, которое можно получить при окислении бутана при 25 °С.

12.16. Гальванические элементы играют очень важную роль в определении величин активности и коэффициентов активности электролитов в растворах (не только в водных растворах). Для 1:1-электролита в водном растворе закон Дебая — Хюккеля имеет вид $\lg \gamma_{\pm} = -0,509(m, \text{ моль/кг})^{1/2} + B(m, \text{ моль/кг})$. Для выяснения того, как измеряются коэффициенты активности, в качестве первого шага покажите, что график зависимости $E + 0,1183 \lg(m, \text{ моль/кг}) - 0,0602(m, \text{ моль/кг})^{1/2}$ от m , где E — э. д. с. элемента $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм}) | \text{HCl}(m) | \text{AgCl}, \text{Ag}$, должен дать прямую линию, отсекающую от оси ординат значение E° и имеющую наклон $-0,1183 \text{ В}$. Раз определен E° , это является простым способом измерения E и соотношения его с коэффициентом активности.

12.17. Э. д. с. элемента, рассмотренного в предыдущей задаче, измерялась при разных концентрациях HCl . Данные приведены ниже. Каковы: а) E° элемента и б) E° электрода AgCl, Ag ?

m , моль/кг	0,1238	0,02563	0,009138	0,005619	0,003215
E , мВ	341,99	418,24	468,60	492,57	520,53

12.18. Когда HCl имеет концентрацию 0,100 моль/кг, э. д. с. того же элемента равна 0,3524 В при 25 °С. Каковы: а) активность HCl , б) средний коэффициент активности HCl при этой концентрации и в) рН кислоты?

12.19. Если известна температурная зависимость э. д. с. элемента, то эту информацию можно использовать для определения энтальпии и энтропии реакции в элементе: это является прямым путем определения указанных величин без калориметра, однако в нем имеется один источник погрешностей, появляющийся на стадии, где небольшая величина получается как разность двух больших величин. Э. д. с. электрода AgCl, Ag была очень тщательно измерена при ряде температур [Bates R. G., Bower V. E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 283 (1954)], и было найдено, что результаты укладываются в уравнение

$$E^\circ (\text{В}) = 0,23659 - 4,8564 \cdot 10^{-4} (t, ^\circ\text{C}) - 3,4205 \cdot 10^{-6} (t, ^\circ\text{C})^2 + 5,869 \cdot 10^{-9} (t, ^\circ\text{C})^3.$$

Найдите функцию Гиббса, энтальпию и энтропию электродной реакции и иона Cl^- в воде при 25 °С.

12.20. Элемент $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ имеет э. д. с., равную 0,332 В при 25 °С. Каково значение рН раствора?

12.21. Растворимость AgBr равна $2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/кг при 25 °С. Какова стандартная э. д. с. элемента $\text{Ag} | \text{AgBr}(\text{aq}) | \text{AgBr}, \text{Ag}$?

12.22. Стандартная э. д. с. элемента $\text{Ag} | \text{AgI}(\text{aq}) | \text{AgI}, \text{Ag}$ равна $-0,9509 \text{ В}$ при 25 °С. Каковы: а) растворимость AgI в воде при этой температуре и б) произведение растворимости?

12.23. Были проведены [Sen U., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 2006] измерения э. д. с. элементов типа $\text{Ag}, \text{AgX} | \text{MX}(m_1) | \text{M}_x\text{Hg} | \text{MX}(m_2) | \text{AgX}, \text{Ag}$, где M_xHg

обозначает амальгаму, а электролитом является галогенид щелочного металла, растворенный в этиленгликоле. Ниже приведены некоторые данные для LiCl при 25 °С. Оцените коэффициент активности при концентрации, отмеченной звездочкой, и затем используйте эту величину для расчета коэффициентов активности из измеренных э. д. с. для других концентраций.

m , моль/кг	0,0555	0,0914*	0,1652	0,2171	1,040	1,350
E , В	-0,0220	0,0000	0,0263	0,0379	0,1156	0,1336

12.24. При измерении э. д. с. элемента $Pt, H_2(1 \text{ атм}) | HCl(m) | Hg_2Cl_2, Hg$ с высокой точностью при 25 °С (Hills G. J., Ives D. J. G., J. Chem. Soc., 1951, 311) были получены следующие результаты:

100 m , моль/кг	0,16077	0,30769	0,50403	0,76938	1,09474
E , мВ	600,80	568,25	543,66	522,67	505,32

Найдите стандартную э. д. с. элемента и экспериментальные значения коэффициента HCl при этих моляльностях. (Методом наименьших квадратов проведите прямую линию наилучшим путем и определите коэффициент корреляции.)

12.25. Ввиду важности знания величины энthalпии ионизации воды и поскольку между опубликованными ее значениями были расхождения, были проведены тщательные измерения э. д. с. элемента $Pt, H_2(1 \text{ атм}) | NaOH, NaCl | AgCl, Ag$ [Bezboruah C. P., Camoes M. F. G. F. C., Kovington A. K., Dobson J. V., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 949]. В числе данных была следующая информация: $m(NaOH) = 0,0100$ моль/кг; $m(NaCl) = 0,01125$ моль/кг.

t , °С	20	25	30
E , В	1,04774	1,04864	1,04942

Рассчитайте pK_w при этих температурах, а также энthalпию и энтропию ионизации воды при 25 °С.

12.26. Строение смесей вода — мочевина представляет определенный интерес в связи с тем, что в них свертываются белки. Э. д. с. элемента $Pt, H_2(1 \text{ атм}) | [HCl(m), \text{вода}, \text{мочевина}] | AgCl, Ag$ измерялась для множества разных смесей при различных температурах [Kundu K. K., Mazumdar K., J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 806]. Для 29,64%-ной (по весу) смеси мочевины — вода (относительная диэлектрическая проницаемость 91,76, плотность 1,0790 г/см³) при 25 °С были получены следующие данные. Найдите стандартную э. д. с. электрода AgCl, Ag в этой среде.

$m(HCl)$, моль/кг	0,00558	0,01310	0,0192	0,0246	0,0349	0,0411
E , В	0,5616	0,5187	0,4999	0,4878	0,4708	0,4629

12.27. Рассчитайте коэффициент A из предельного закона Дебая — Хюккеля для смеси мочевины — вода, рассмотренной в предыдущей задаче, и сравните эту величину с экспериментом.

12.28. При растворении в воде МА, соли сильного основания и слабой кислоты, анионы A^- имеют склонность образовать HA из молекул воды, и поэтому остается избыток OH^- . В этом случае ожидается рН, превышающая 7,0. Основываясь на константе диссоциации HA (K_a) и константе диссоциации воды (K_w), найдите уравнение, которое после решения даст выражение для рН через концентрацию (c) добавленной соли. Покажите для случая, когда c значительно превышает K_a , cH^+ и K_w/cH^+ , что $pH \approx \frac{1}{2} (pK_a + pK_w - \lg c)$.

12.29. Когда МА — соль слабого основания и сильной кислоты, рН раствора меньше 7,0, поскольку в реакции M^+ с водой удаляются OH^- и остается избыток H^+ . Выведите выражения для рН раствора соли с концентрацией c и подберите условия, при которых упрощается решение предыдущей задачи.

12.30. Каково значение рН: а) 0,1 моль/дм³ раствора хлорида аммония, б) 0,1 моль/дм³ раствора ацетата натрия, в) 1,0 моль/дм³ раствора ацетата натрия, г) 0,1 моль/кг раствора ацетата натрия и д) 0,1 моль/дм³ раствора уксусной кислоты? Данные возьмите из табл. 12.3.

12.31. Приготовили 0,1 моль/дм³ водный раствор лактата натрия при 25 °С. Какова рН раствора? Есть ли такие концентрации, для которых можно использовать упрощенное выражение для рН? Какова рН конечной точки титрования молочной кислоты раствором NaOH?

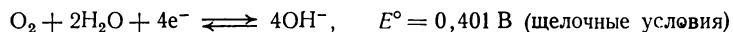
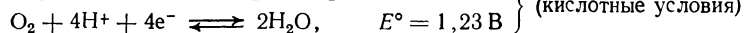
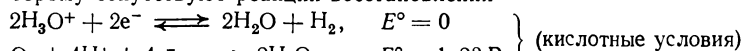
12.32. Одним из важных свойств солей слабой кислоты (или основания) и сильного основания (или кислоты) является их способность стабилизировать рН жидкостей (например, жидкостей типа плазмы крови). Для вывода выражения для такого действия в качестве первого шага найдите выражение для рН раствора, образованного из слабой кислоты (номинальная концентрация* c_a) и соли сильного основания и той же самой слабой кислоты (номинальная концентрация c_s). Вы сможете решить это уравнение для рН, предположив, что $c_s \gg c_{\text{H}^+}$ и $c_s \gg K_w/c_{\text{H}^+}$.

12.33. Нарисуем график для рН раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ ацетата натрия и разные количества уксусной кислоты. Отметим, что рН изменяется наименее быстро в области $\text{pH} \approx \text{p}K_a$. Эта область стабильности называется *буферной областью*, и стабильность ее наивысшая для эквимольных смесей кислоты и соли. В какой области рН эквимольная смесь борной кислоты ($\text{p}K_a = 9,14$) и бората натрия (Na_2HBO_3) будет эффективным буфером?

12.34. Из данных табл. 12.3 выберите комбинации кислот и солей, которые будут иметь максимальную буферную способность при а) $\text{pH} \approx 2,2$ и б) $\text{pH} \approx 7,0$.

12.35. Подобно квадратным уравнениям, кубические уравнения можно решать в краткой форме, но выражение для трех корней очень громоздко (*Abramowitz M., Stegun I. A., Handbook of Mathematical Functions, Dover, 1965, Section 3.8.2*). Если у вас имеется компьютер или программирующая вычислительная машина, то решите уравнение (12.4.6) для $[\text{H}^+]$, а следовательно, для рН в широком интервале концентраций добавленной слабой кислоты. Для всего интервала концентраций примите $K_a = 2,69 \cdot 10^{-5}$.

12.36. При исследовании процессов коррозии необходимо рассматривать их как динамические процессы. Тем не менее *тенденция* системы корродировать может быть описана термодинамически, и мы ее здесь рассмотрим (в полном виде проблема обсуждается в части 3). Металлы корродируют путем окисления, которому сопутствуют реакции восстановления



Какой из приведенных металлов будет корродировать в слабокислой воде ($\text{pH} \approx 6,0$)? Какой будет корродировать в слабощелочной воде ($\text{pH} \approx 8,0$)? Какой металл корродирует только в сильной кислоте ($\text{pH} \approx 1$) и какой только в сильной щелочи ($\text{pH} \approx 14$)? В качестве критерия коррозии возьмите термодинамическую тенденцию образовывать *по крайней мере* 10^{-6} моль/дм³ раствор ионов вблизи поверхности металла. Рассмотрите следующие металлы: а) Al, б) Cu, в) Fe, г) Ag, д) Pb, е) Au.

12.37. В промышленном процессе образуется 1 моль/дм³ раствор ацетата натрия. Можно ли его собирать и хранить в соудах из малоуглеродистой стали?

12.38. В настоящее время значительный интерес вызывают сверхтяжелые элементы. Незадолго до того, как стали считать, что первый из них открыт, была сделана попытка предсказать химию элемента 115 [*Keller O. L., Nestor C. W., Fricke B., J. Phys. Chem., 78, 1945 (1974)*]. В одном месте этой статьи была сделана

оценка энтальпии и энтропии реакции $(115)^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons (115)(\text{тв.}) + \text{H}^+(\text{aq})$ на основании следующих данных: $\Delta H_{\text{субл.м}} = 1,5$ эВ/моль, $I = 5,2$ эВ, $\Delta H(115^+, \text{aq})_{\text{сольв.м}} = -3,22$ эВ, $S^\circ(115^+, \text{aq}) = 1,34 \cdot 10^{-3}$ эВ/(К·моль), $S^\circ(115, \text{тв.}) = 0,69 \cdot 10^{-3}$ эВ/(К·моль). Оцените ожидаемый стандартный электродный потенциал пары $115^+, 115$.

* Т. е. аналитическая концентрация. — Прим. перев.

Часть 2. Структура

13 Микроскопический мир.

Квантовая теория

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Перечислить характеристики *излучения черного тела* и объяснить, почему из них следует предположение о квантовании энергии (стр. 423).

2. Установить, как свойства *теплоемкостей* твердых тел вступают в противоречие с классической физикой, но могут получить объяснение в рамках квантовой теории (стр. 427).

3. Описать экспериментальные результаты по *фотоэлектрическому эффекту* и показать, что из них следует существование *фотонов* (стр. 429).

4. Описать экспериментальные данные по *эффекту Комптона* и показать, что они служат подтверждением квантовой теории (стр. 430).

5. Суммировать доказательства в пользу *волновой природы* материи (стр. 431) и цитировать *уравнение де Бройля* [уравнение (13.2.6)].

6. Объяснить, почему *атомные и молекулярные спектры* являются подтверждением квантовой теории (стр. 431).

7. Записать *уравнение Шредингера* [уравнение (13.3.1)].

8. Продемонстрировать связь между кривизной волновой функции и кинетической энергией частицы, которую она описывает (стр. 434).

9. Дать *интерпретацию Борна* волновой функции (стр. 435).

10. Установить и объяснить *соотношение неопределенности Гейзенберга* [уравнение (13.3.6)].

11. Перечислить необходимые свойства волновой функции (стр. 439) и показать, как из них следует предположение о квантовании (стр. 441).

12. Решить уравнение Шредингера для *частицы в прямоугольной яме* (стр. 441), описать свойства решения (стр. 445) и изобразить форму волновых функций (стр. 445).

13. Записать выражение для энергетических уровней *гармонического осциллятора* [уравнение (13.5.2)] и изобразить и интерпретировать форму волновых функций.

14. Вывести энергетические уровни *вращающегося тела* в двух и трех измерениях [уравнения (13.6.4) и (13.6.7)].

15. Перечислить свойства *углового момента* системы и установить значение квантовых чисел l и m_l (стр. 455).

16. Описать *квантование пространства* (стр. 456) и объяснить *эксперимент Штерна — Герлаха* (стр. 458).
17. Перечислить свойства *спина* электрона (стр. 459).
18. Описать *векторную модель* углового момента (стр. 461).
19. Определить *ожидаемую величину* и показать, как ее можно рассчитать из волновой функции (стр. 464).
20. Записать *гамильтониан* системы (стр. 465) и выразить с его помощью уравнение Шредингера [уравнение (13.7.10)].
21. Записать операторы для *момента* и *кинетической энергии* (стр. 465) и определить *уравнение собственных значений, собственное значение, собственное состояние* и *собственную функцию* (стр. 467).

Введение

В части 1 исследовались свойства массы вещества с точки зрения термодинамики. В части 2 акцент смещается в сторону изучения поведения индивидуальных атомов и молекул.

Мы знаем, что обычные объекты движутся по траекториям в соответствии с действующими на них силами, что их можно привести в состояние покоя и изучать и что их движение можно ускорить до определенных состояний. Это поведение может быть описано с количественной точки зрения путем решения уравнений *классической механики*, которые основаны на законах движения, введенных Ньютоном. До нашего столетия предполагалось, что классические концепции и законы также могут быть применены к частицам, таким небольшим, как и атомы. Однако полученные экспериментальные данные показали, что классическая механика не в состоянии объяснить поведение очень малых объектов, и только в 1926 г. был разработан метод расчета таких систем. Эта новая механика получила название *квантовой механики*.

Не следует думать, что квантовая механика применима только к микроскопическим, атомным, явлениям и неприменима к макроскопическим, обычным, процессам. Квантовая теория более фундаментальна, чем классическая механика, и некоторым образом она должна также «объяснять» классическую теорию. В этой главе мы встретимся с некоторыми аспектами квантовой теории и увидим, как можно рассматривать процессы в атомной шкале и как знакомые концепции классической механики обосновываются в квантовой теории.

13.1. Классическая механика: некоторые главные идеи

Классический подход к описанию поведения системы можно продемонстрировать с помощью двух уравнений. Одно уравнение выражает полную энергию частицы через кинетическую энергию

$\frac{1}{2}mv^2$, где v — скорость частицы в интересующее нас время, а m — ее масса, и потенциальную энергию $V(x)$ в точке пространства, занятой частицей в этот момент:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x),$$

где x и v являются функциями t . В терминах *линейного момента* $p = mv$ оно превращается в

$$E = p^2/2m + V(x). \quad (13.1.1)$$

Последнее уравнение можно использовать и объяснять различными способами. Например, если известны и момент, и положение частицы, то можно рассчитать ее полную энергию. Наоборот, поскольку $p = m(dx/dt)$, уравнение (13.1.1) представляет собой дифференциальное уравнение для x как функции времени. Если энергия частицы фиксирована, то можно решить дифференциальное уравнение и, следовательно, получить положение и момент как функции времени. Если известны как $x(t)$, так и $p(t)$, то известна *траектория* частицы. Смысл этого состоит в том, что, зная настоящее положение частицы и ее скорость, можно предсказать ее поведение в будущем. По-видимому, нет предела точности, с которой можно узнать или контролировать эти начальные величины, и поэтому кажется, что траекторию частицы можно предсказать с произвольной точностью.

Простейший пример этой процедуры — случай постоянного потенциала, так что V не зависит от x . Газообразная частица в абсолютном вакууме, свободном от гравитационных полей, является примером случая, для которого везде $V=0$. Если известно, что частица имеет энергию E , то

$$E = p^2/2m \quad \text{или} \quad (2E/m)^{1/2} = dx/dt$$

и решением дифференциального уравнения будет

$$x(t) = x(0) + (2E/m)^{1/2}t.$$

Постоянная энергия может быть записана через начальный момент $p(0)$, и поэтому траектория выражается как

$$x(t) = x(0) + p(0)t/m, \quad p(t) = p(0). \quad (13.1.2)$$

Отсюда следует, что, зная положение и момент частицы в некоторое начальное время, можно получить ее траекторию в любой последующий момент времени.

Другим основным уравнением классической физики является второй закон Ньютона. Этот закон выражает связь между ускоре-

нием $\ddot{x} = d^2x/dt^2$ частицы и силой, которую она испытывает, $F(x)$. При $\dot{x} = p/m$ закон приобретает вид

$$\dot{p} = F(x). \quad (13.1.3)$$

Следовательно, если известна сила, действующая на частицу в любой области пространства, то можно решить это уравнение и найти момент частицы в любой момент времени и затем ее положение. Этот расчет траектории эквивалентен методу, основанному на E , но в некоторых случаях он более приемлем. Кроме того, его можно использовать, чтобы продемонстрировать другую черту классической механики, задав вопрос, какую энергию приобретет система, если она ускоряется некоторой силой. В качестве примера рассмотрим частицу, на которую действует постоянная сила F в течение времени τ , после чего ей позволяют свободно двигаться. Уравнение Ньютона приобретает вид

$$dp/dt = F \text{ для времени между } t=0 \text{ и } t=\tau,$$

$$dp/dt = 0 \text{ для времени после } t=\tau.$$

Решением первого уравнения является

$$p(t) = p(0) + Ft \quad (0 \leq t \leq \tau),$$

и в конце действия силы момент частицы равен

$$p(\tau) = p(0) + F\tau.$$

Решение второго уравнения есть $p = \text{const}$, поэтому в любой момент времени после $t = \tau$ момент частицы равен

$$p(t) = p(\tau) = p(0) + F\tau \quad (t \geq \tau).$$

Для простоты мы предположим, что вначале частица находилась в состоянии покоя, и поэтому примем $p(0) = 0$. Кинетическая энергия равна $p(t)^2/2m$, и поэтому в данном случае ее величина составляет $F^2\tau^2/2m$ в любой момент времени после прекращения действия силы. Таким образом, полная энергия ускоренной частицы за счет действия силы возросла до $F^2\tau^2/2m$. Важно то обстоятельство, что, поскольку F и τ могут варьировать произвольным образом, энергия, приобретаемая частицей, может принимать любое значение.

Такие расчеты можно производить и в более сложных случаях. Например, мы можем изучить, как много энергии можно ввести во вращающееся тело. В линейном случае линейный момент p связан с линейной скоростью v через $p = mv$; в случае вращения угловой момент J связан с угловой скоростью ω через $J = I\omega$, где I — момент инерции тела. (Необходимо помнить об аналогичных ролях m и I , v и ω и p и J в линейном случае и в случае вращения, по-

скольку это представляет собой готовый путь построения или запоминания уравнений.) Чтобы ускорить вращение, необходимо приложить к телу момент вращения T (вращающую силу), и уравнение Ньютона для движения будет выглядеть как

$$\dot{J} = T.$$

Если момент вращения приложен в течение времени τ , то энергия тела увеличится на $T^2\tau^2/2I$, где I — момент инерции. Это уравнение предсказывает, что при соответствующем контроле величины момента вращения и длительности времени, в течение которого он прикладывается, экспериментатор может довести энергию тела до любой величины.

Наконец, в качестве последнего примера можно рассмотреть гармонический осциллятор. Если на частицу действует возвращающая сила, прямо пропорциональная ее смещению относительно некоторой точки, то эта частица участвует в *простом гармоническом движении* относительно этой точки (подобно маятнику). Сила есть $F(x) = -kx$, где k , *силовая постоянная*, определяет величину этой силы: сильная пружина имеет большую силовую постоянную, чем слабая. Отрицательный знак возникает, поскольку сила направлена к точке отсчета (если x положителен, характеризуя смещение вправо, то F отрицательна, характеризуя давление влево; если x отрицателен, характеризуя смещение влево, то F положительна, характеризуя давление вправо). Теперь второй закон Ньютона выглядит как

$$m(d^2x/dt^2) = -kx,$$

а решением уравнения является

$$x(t) = A \sin \omega t, \quad \text{где} \quad \omega = (k/m)^{1/2}. \quad (13.1.4)$$

Момент в любой точке равен $m\dot{x}$, и поэтому

$$p(t) = m\omega A \cos \omega t. \quad (13.1.5)$$

Познакомимся со свойствами этого движения: положение колеблющейся частицы меняется гармоническим образом (как $\sin \omega t$) с частотой ω ; момент имеет наименьшее значение, когда смещение частицы максимально (A), и наоборот. Амплитуда смещения равна A , а полная энергия частицы составляет $\frac{1}{2}kA^2$. Эту энергию можно найти двумя способами. Если смещение равно нулю (например, при $t=0$), то равна нулю и потенциальная энергия, а полная энергия равна кинетической энергии. При $t=0$ момент есть $m\omega A$, и поэтому энергия равна $(m\omega A)^2/2m$ или $\frac{1}{2}kA^2$. На осциллятор не действует никакая внешняя сила (после того как он

был приведен в действие), и поэтому его полная энергия постоянна. Следовательно, в любой момент времени $E = \frac{1}{2}kA^2$. В то же время можно использовать результат классической физики: силу можно связать с градиентом потенциала с помощью выражения $F(x) = -dV/dx$. (13.1.6)

Поскольку $F = -kx$, $V = \frac{1}{2}kx^2$. Поэтому полная энергия равна

$$E = p^2/2m + V = p^2/2m + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2,$$

если подставить уравнения (13.1.4) и (13.1.5) и использовать соотношение $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$.

Предыдущее обсуждение показывает, что энергия колеблющейся частицы может быть увеличена до любого значения действием соответствующим образом контролируемого импульса; после возбуждения частота колебаний составляет ω , которая определяется величиной возрастающей силы (мерой которой является k) и инерцией колеблющейся частицы (мерой которой является m) и не зависит от силы воздействия. Важно подчеркнуть, что частота является функцией структуры (проявляющейся через k и m) осциллятора и не зависит от энергии; амплитуда определяется энергией через $A^2 = 2E/k$.

Выводы из этих примеров состоят в том, что классическая физика, во-первых, предсказывает точную траекторию для частиц и, во-вторых, разрешает возбудить в любой степени поступательный, вращательный и колебательный типы движения просто за счет регулирования приложенных сил и момента вращения. Эти выводы согласуются с нашим повседневным опытом.

Повседневный опыт, однако, не имеет дела с индивидуальными атомами, а тщательные лабораторные эксперименты показали, что законы классической физики в целом непригодны, если изучать реакцию частиц на введение небольших порций энергии. Оба вывода, данные в предыдущем параграфе, опровергаются квантовой теорией. Во-первых, утрачивает справедливость уравнение (13.1.2), поскольку оказывается, что невозможно знать как $x(0)$, так и $p(0)$ с произвольной точностью. Во-вторых, мы увидим, что невозможно даже говорить о точной траектории. В-третьих, отсутствует возможность введения в системы произвольных количеств энергии, поэтому теряет справедливость обсуждение, основанное на уравнении (13.1.3), а уравнение Ньютона само по себе должно быть ошибочным. Результаты классической физики являются на самом деле только приближением к истинному поведению частиц, и это приближение перестает быть справедливым, когда речь идет о небольших массах, небольших моментах инерции и небольших порциях энергии.

13.2. Неудачи классической физики

Ряд экспериментов, проведенных в конце XIX и в начале XX вв., дали результаты, полностью отличающиеся от прогнозов классической физики. Все они, однако, могут быть объяснены на основе того, что *классическая физика не права, позволяя системе иметь произвольные количества энергии*. Как только была усвоена эта ключевая идея, возникла квантовая механика.

Излучение черного тела. Горячий объект испускает электромагнитное излучение. При высоких температурах значительная часть излучения лежит в видимой области спектра, и с повышением температуры доля коротковолнового излучения (голубого) возрастает. Это видно, когда раскаленный до красна объект становится при дальнейшем нагреве раскаленным до бела. Такое поведение демонстрирует рис. 13.1, где показана интенсивность излучения при различных длинах волн для нескольких температур. Нанесенные кривые относятся к излучению, испускаемому идеальным излучателем, который способен к излучению и поглощению при всех частотах без исключения. Такое тело носит название *черного тела*, а очень хорошим приближением к нему является булавочное отверстие в сосуде.

Две главные особенности характеризуют результаты, изображенные на рис. 13.1. Первая состоит в том, что длина волны максимума излучения с повышением температуры сдвигается к меньшим значениям. Это соответствует сдвигу окраски к голубому, как уже говорилось. Анализ результатов подтверждает, что существует количественное соотношение между λ_{\max} (λ — длина волны; λ_{\max} — длина волны в максимуме излучения) и абсолютной температурой:

закон смещения Вина: $T\lambda_{\max} = \text{const}$.

Вторая особенность была замечена Стефаном: он рассмотрел полное количество энергии, испускаемой при данной температуре на всех длинах волн. Ожидается, что электромагнитное поле в полости будет содержать большее количество энергии при более высоких температурах, чем при низких, и если энергию суммировать по всем длинам волн, то полное ее количество, отнесенное к единице объема \mathcal{U} , подчиняется следующему закону:

закон Стефана: $\mathcal{U} = aT^4$,

где a — константа, не зависящая от вещества.

Рэлей с некоторой помощью Джинса принял классическую точку зрения и рассмотрел электромагнитное поле как набор осцилляторов, каждый из которых соответствует одной из возможных частот света. Появление света какой-либо частоты интерпретировалось как возбуждение одного осциллятора, а *интенсивность* све-

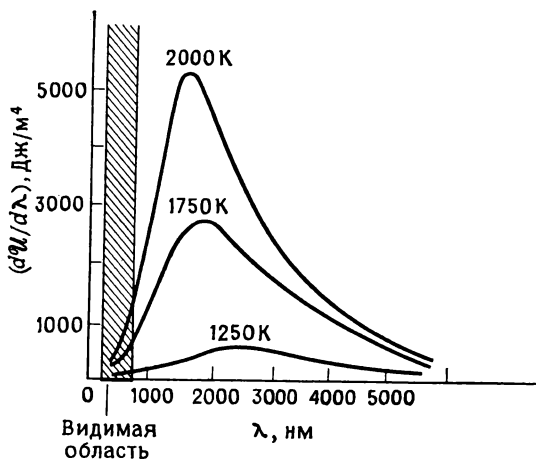


Рис. 13.1. Интенсивность излучения черного тела при нескольких температурах.

та этой частоты связывалась с *амплитудой* колебаний соответствующего осциллятора. В соответствии с теоремой равного распределения (стр. 24) осциллятор в равновесии с источником температуры T обладает средней энергией kT (k — постоянная Больцмана). Таким образом, энергия излучения в интервале длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$ равна числу осцилляторов в этом интервале $dN(\lambda)$, умноженному на их среднюю энергию kT . Это приводит к энергии $d\mathcal{U}(\lambda) = kTdN(\lambda)$, и непосредственный расчет дает

$$\text{закон Рэля—Джинса: } d\mathcal{U}(\lambda) = (8\pi kT/\lambda^4) d\lambda. \quad (13.2.1)$$

К сожалению, это выражение говорит о беспредельном увеличении энергии с уменьшением λ , а не о переходе ее через максимум, как на рис. 13.2. Это предполагает, например, что осцилляторы с исключительно короткой длиной волны (соответствующие ультрафиолетовому свету, рентгеновским лучам или даже γ -лучам) сильно

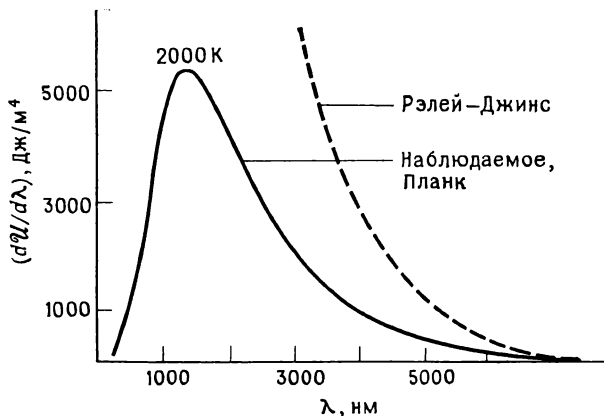


Рис. 13.2. Теоретические попытки объяснения излучения черного тела.

возбуждены даже при комнатной температуре. Такой абсурдный результат называется *ультрафиолетовой катастрофой*, но его не избежать, если основываться на классической механике.

Планк исследовал эту проблему со своей точки зрения специалиста в области термодинамики и обнаружил, что он может объяснить экспериментальные данные при условии, что излучение при различных частотах может быть возбуждено дискретными порциями энергии. Точнее, экспериментальные результаты, по-видимому, требовали, чтобы излучение при частоте ν (и длине волны $\lambda = c/\nu$) могло обладать энергией, которая должна быть произведением целого числа на $h\nu$, где h — постоянная, одна и та же для всех частот колебаний. Экспериментально было найдено, что *постоянная Планка* h имеет величину $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Это означает, что монохроматический пучок красного света, поглощенного отражающей емкостью (как в резонаторе лазера), может обладать энергией, которая представляет собой результат умножения целого числа на $3 \cdot 10^{-19}$ Дж (если $\lambda = 700$ нм), тогда как пучок монохроматических рентгеновских лучей должен обладать энергией, которая является результатом умножения целого числа на $2 \cdot 10^{-15}$ Дж (взяв $\lambda = 0,1$ нм). Такое поведение резко отличается от классической картины, где излучение может иметь любую энергию, а пучок света — любую интенсивность, не зависящую от частоты света.

Выводы гипотезы Планка для излучения черного тела состоят в следующем. Стенки черного тела обладают количеством тепловой энергии, зависящей от их температуры. Эта энергия возбуждает электромагнитное поле внутри полости, которое забирает часть энергии стенок. В равновесии поле возбуждается до уровня, при котором прекращается общий поток энергии между стенками и электромагнитным полем (за исключением небольшого потока энергии, который должен существовать, чтобы восстановить потери на излучение через булавочное отверстие в детектор). В классической теории электромагнитные осцилляторы всех частот находятся в движении под влиянием возбуждения, называемого *материалом*, составляющим полость, так что генерируются колебания даже очень больших частот. Однако к квантовой теории осцилляторы возбуждаются, если могут получить по крайней мере энергию $h\nu$. *Суть гипотезы Планка состоит в том, что она исключила вклад высокочастотных осцилляторов*, поскольку они не могут получить достаточное количество энергии от стенок. Детальные расчеты показывают, что плотность энергии в диапазоне от λ до $\lambda + d\lambda$ выражается как

распределение Планка:

$$d\mathcal{U}(\lambda) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \left\{ \frac{\exp(-hc/\lambda kT)}{1 - \exp(-hc/\lambda kT)} \right\} d\lambda. \quad (13.2.2)$$

Экспоненциальный член, который отсутствует в формуле Рэлея—Джинса, предсказывает затухание потока энергии, когда λ мало. Это выражение очень хорошо согласуется с экспериментальной кривой при всех длинах волн (рис. 13.2), а h может быть определена путем ее варьирования до лучшего согласования с экспериментом. Отметим, что, если бы постоянная h , хотя она и мала, по ошибке упала до нуля, то распределение Планка свелось бы к закону Рэлея—Джинса [разложение $\exp(-hc/\lambda kT) \approx 1 - hc/\lambda kT$, что справедливо при $hc/\lambda kT \ll 1$]. Таким образом, классический результат получается в пределе $h \rightarrow 0$.

Пример. Сферическая полость объемом 1 см^3 нагрета до 1500 К . Какое количество энергии несет излучение с длинами волн в диапазоне: а) $550\text{—}575 \text{ нм}$ (желтый) и б) $1000\text{—}1025 \text{ нм}$ (инфракрасный)?

Метод. Используем уравнение (13.2.2), рассматривая интервалы длин волн как фактически бесконечно малые ($\delta\lambda \approx d\lambda$) в каждом случае.

Ответ. Серединой первого интервала длин волн является $562,5 \text{ нм}$. В диапазоне $\delta\lambda \approx 25 \text{ нм}$ с центром при этой длине волны мы имеем

$$\delta\mathcal{U} \approx \left\{ 8\pi \times (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}) \times (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}) / (563 \cdot 10^{-9} \text{ м})^5 \right\} \times \\ \times \left\{ \exp \left[\frac{-(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}) \times (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с})}{(563 \cdot 10^{-9} \text{ м}) \times (1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}) \times (1500 \text{ К})} \right] \right\} \delta\lambda = \\ = [(8,80 \cdot 10^7 \text{ Дж/м}^4) \exp(-17,03)] (25 \cdot 10^{-9} \text{ м}) = 8,88 \cdot 10^{-8} \text{ Дж/м}^3.$$

Таким образом, в полости объемом 1 см^3 энергия в диапазоне длин волн $550\text{—}575 \text{ нм}$ составляет $8,88 \cdot 10^{-14} \text{ Дж}$.

Повторяя расчеты с $\lambda = 1012 \text{ нм}$ и $\delta\lambda = 25 \text{ нм}$, получаем $\delta\mathcal{U} = 9,02 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}$, что в 102 раза больше.

Комментарий. Инфракрасные колебания электромагнитного поля более чем в сто раз более активированы, чем колебания в видимой области желтой полосы при этой температуре. Поскольку каждый фотон обладает энергией $h\nu = hc/\lambda$, внутри полости при 1500 К находится около $2,5 \cdot 10^5$ квантов желтого света и около $4,6 \cdot 10^7$ инфракрасных квантов.

Распределение Планка можно также использовать, чтобы вывести законы Стефана и Вина. Первый можно получить путем суммирования плотности энергии в каждом диапазоне длин волн $d\lambda$ от $\lambda = 0$ до $\lambda = \infty$; это дает $\mathcal{U} = aT^4$, где $a = 4\sigma/c$ с $\sigma = 5,6697 \times 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$. Второй можно вывести, если следить за длиной волны, при которой $d\mathcal{U}/d\lambda$ равна нулю; для высоких температур или коротких длин волн это приводит к условию $\lambda_{\max} T = hc/5k$, т. е. $\lambda_{\max} T$ постоянно, в соответствии с законом Вина.

Ключевой результат этого раздела состоит в понимании того, что осцилляторы не могут обладать произвольными количествами энергии. Это *квантование* (от латинского *quantum* — количество) полностью чуждо классической теории. Оно означает необходимость пересмотра всей структуры физики.

Теплоемкости. Для объяснения излучения черного тела необходимо понять, как получает энергию электромагнитное поле. Объяснение теплоемкостей веществ включает изучение того, каким образом теп-

ловая энергия может быть получена разными видами внутреннего движения материальных объектов. Таким образом, исследование теплоемкостей может, вероятно, продемонстрировать квантовое поведение.

Если бы классическая физика была верна, то средняя энергия колебаний атома, колеблющегося в одном измерении, должна была бы выражаться с помощью принципа равного распределения (стр. 24) как kT . Каждый из N атомов бруска металла может колебаться в трех направлениях, и поэтому следует ожидать, что полная энергия бруска будет $3NkT$. Для 1 моля металла $N=L$ (число Авогадро) и колебательная энергия равна $3RT$. Теплоемкость C_V связывает рост энергии образца с повышением его температуры:

$$dU = C_V dT$$

(это определение детально описывается на стр. 76). Таким образом, для расчета C_V необходимо рассчитать dU/dT . В настоящем случае $U_m = 3RT$, и поэтому классическая физика предсказывает, что $C_{V,m} = 3R$ независимо от температуры. Этот результат известен как *закон Дюлонга и Пти*, поскольку он был предложен ими на основании экспериментальных данных.

Эйнштейн приступил к изучению теплоемкостей, когда появились технические возможности для проверки закона Дюлонга и Пти при низких температурах, и были обнаружены значительные отклонения от этого закона. Все металлы проявляли при низких температурах пониженную теплоемкость, которая, по-видимому, стремилась к нулю при абсолютном нуле температур. Эйнштейн привлек гипотезу Планка для расчета теплоемкостей, предположив, что каждый атом в металле может колебаться около своего равновесного положения с единственной частотой ν , что позволяет атомным осцилляторам иметь только энергию $n h \nu$, где n — целое число. Важно отметить аналогии, существующие между этим обсуждением и тем, что имело место в случае излучения черного тела. Планк рассматривал электромагнитные колебания в интервале частот от нуля до бесконечности, а Эйнштейн занимался осциллятором вещества, имеющим единственную частоту.

Расчет Эйнштейна впервые дал выражение для полной энергии 1 моля металла (подробные сведения см. в гл. 21, т. 2):

$$U_m = \frac{3RT \exp(-h\nu/kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)}.$$

Отметим сходство этого выражения с распределением Планка [уравнение (13.2.2)]. Для того чтобы определить теплоемкость, необходимо продифференцировать это выражение по T . В результате получим

$$\text{формула Эйнштейна: } C_{V,m} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left\{ \frac{\exp(-h\nu/kT)}{[1 - \exp(-h\nu/kT)]^2} \right\}. \quad (13.2.3)$$

При очень высоких температурах kT становится много больше, чем $h\nu$, и поэтому можно раскрыть $\exp(-h\nu/kT)$, воспользовавшись $e^{-x} = 1 - x + \dots$ и оставив только члены первого порядка по $h\nu/kT$. Это дает

$$C_{V,m} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left\{ \frac{1 - (h\nu/kT) + \dots}{[1 - 1 + (h\nu/kT) + \dots]^2} \right\} = 3R$$

в согласии с классическим расчетом. При низких температурах $\exp(-h\nu/kT)$ снижается до нуля, и поэтому формула Эйнштейна качественно объясняет понижение теплоемкости при низких температурах (рис. 13.3).

Физические причины успеха теорий Эйнштейна и Планка аналогичны. В противоположность классической ситуации атомные осцилляторы могут принимать только дискретные количества энергии. Таким образом, при умеренно низких температурах не все осцилляторы могут получить энергию, достаточную для колебаний. При более высоких температурах внутренней энергии хватает для активации всех осцилляторов, возбуждаются все $3N$ колебаний, и поведение образца приближается к тому, что дает для теплоемкостей классическая теория.

Модель Эйнштейна является упрощенной, поскольку он требовал, чтобы все атомы в твердом веществе колебались с одной и той же частотой, тогда как они колеблются в диапазоне частот. Это осложнение может быть преодолено путем усреднения модели Эйнштейна по всем имеющимся частотам; получаемое выражение известно как *формула Дебая* для теплоемкости. Детали этого видоизменения,

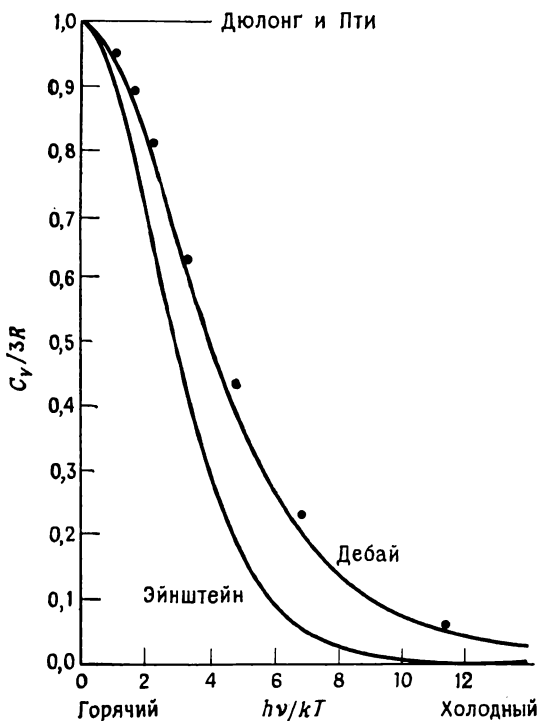


Рис. 13.3. Экспериментальная кривая теплоемкости для меди и теоретические кривые Эйнштейна и Дебая.

которое, как показывает рис. 13.3, дает лучшее согласие с экспериментом, не должны отвлекать нас от главного вывода о том, что для объяснения низкотемпературных свойств вещества необходимо ввести квантование.

Фотоэлектрический эффект. Другое доказательство получено при исследовании энергий электронов, испускаемых металлом, когда он облучается светом различной частоты. Свойства этого фотоэлектрического эффекта совершенно отличаются от ожидаемых на основании классической теории. Важное значение для настоящего доказательства имеют три наблюдения:

1. Ни один электрон не будет испущен, независимо от интенсивности света, пока частота не превысит пороговое значение, характерное для каждого металла.

2. Кинетическая энергия испускаемых электронов прямо пропорциональна частоте падающего света.

3. Даже при низких интенсивностях света электроны начинают испускаться сразу же после того, как частота превысит пороговое значение.

Эти наблюдения являются веским доказательством в пользу того, что фотоэлектрический эффект связан с тем, что электрон испытывает столкновение с локализованным «снарядом», несущим достаточное количество энергии, чтобы выбить его из металла. Если предположить, что свет несет энергию в виде сгустков $h\nu$, то сохранение энергии требует, чтобы кинетическая энергия испускаемого электрона подчинялась соотношению

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi \quad (M), \quad (13.2.4)$$

где $\phi (M)$ — энергия, необходимая для высвобождения электрона из металла: она носит название *работы выхода* металла. Если $h\nu$ меньше ϕ , то фотоиспускание электронов происходить не будет: это объясняет существование пороговой частоты. Одновременность эффекта может быть объяснена, если считать свет составленным из частиц, каждая из которых несет энергию $h\nu$: если одна из них сталкивается с металлом, то она достаточно локализована, чтобы передать всю энергию электрону, который сразу же и испускается. В классической теории энергия пучка света рассматривается как растянутая вдоль широкого фронта волны и следует ожидать некоторого запаздывания во времени, в течение которого электрон накопит достаточное количество энергии, чтобы выйти из металла. Тонкая металлическая пыль, например, содержит такие маленькие частицы, что должны пройти часы, прежде чем одна из них поглотит достаточное количество энергии от слабого классического волнового поля, в то время как фотоиспускание электрона происходит немедленно. Кроме того, энергия света должна быть связана с его интенсивностью, а не частотой.

Интерпретация фотоэлектрического эффекта в рамках столкновений привела к мысли о корпускулярности света, причем энергия, которую несет каждая корпускула, равна $h\nu$, где ν — частота света. Эти корпускулы называются *фотонами*. Корпускулярная теория света, по-видимому, находится в полном противоречии с хорошо установленным свойством света дифрагировать. Если волновую теорию света следует отбросить или по крайней мере видоизменить, то нам нужны еще доводы. Они рассмотрены ниже.

Эффект Комптона. Когда свет падает на электроны, он рассеивается на них и его частота сдвигается. С классической точки зрения ожидается, что электрон будет ускоряться электрическим полем падающего света и рассеянный пучок света будет характеризоваться интервалом частот. Что же происходит на самом деле: длина волны рассеянного света возрастает на одну определенную величину, зависящую только от угла, под которым рассеивается свет. Кроме того, сдвиг частоты не зависит от частоты падающего света ν . Это явление, которое называется *эффектом Комптона*, можно достаточно легко объяснить на основании того, что рассеяние происходит при столкновении между фотонами энергии $h\nu$ с моментом $h\nu/c$ и электроном массы m_e и что как энергия, так и линейный момент сохраняются при столкновении (рис. 13.4). Это приводит к следующему выражению для сдвига длины волны при рассеянии под углом θ :

$$\delta\lambda = (h/m_e c) (1 - \cos \theta), \quad (13.2.5)$$

которое проверено экспериментально. Это убедительный довод в пользу корпускулярной теории света.

Дифракция электронов. Как фотоэлектрический эффект, так и эффект Комптона говорят о корпускулярной природе света. Подобной точки зрения придерживались ранее, хотя она противоречила давно установленной волновой теории света, но позже от нее от-

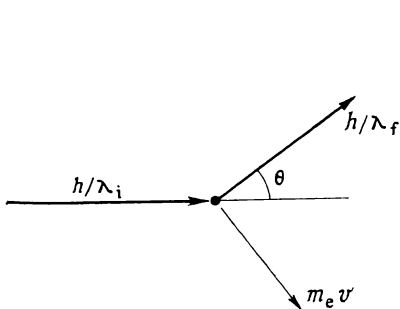


Рис. 13.4. Направления и моменты, характеризующие эффект Комптона.

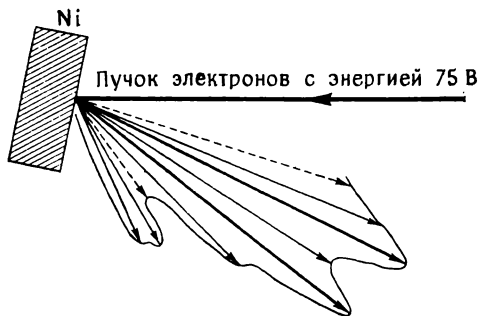


Рис. 13.5. Дифракция электронов, наблюдаемая Девиссоном и Гермером.

казались. Однако ни один крупный физик не принял точку зрения, что вещество подобно волне, а не корпускулярно. Тем не менее эксперименты 1925 г. заставили ученых прийти к такому заключению. Решающий эксперимент был поставлен Девиссоном и Гермером, которые наблюдали дифракцию электронов на кристаллической решетке (рис. 13.5). Их эксперимент был счастливой случайностью, поскольку повышение температуры привело к кристаллизации их поликристаллического образца, а упорядоченные плоскости расположения атомов действовали затем как дифракционная решетка.

Этот дифракционный эксперимент, который затем был повторен с другими частицами (включая молекулярный водород), показал довольно четко, что частицы имеют волновые свойства. Мы также уже видели, что волны обладают корпускулярными свойствами. Таким образом, мы дошли до самой сути революции современной физики: *в атомной шкале концепции частицы и волны сплавляются; частицы имеют волновые свойства, а волны — свойства частиц.*

Некоторый прогресс в координировании этих свойств был достигнут в 1924 г. де Бройлем, который предположил, что частица, движущаяся с моментом p , должна иметь в некотором смысле длину волны, выражаемую как

$$\text{соотношение де Бройля: } \lambda = h/p. \quad (13.2.6)$$

Это выражение было подтверждено экспериментом Девиссона—Гермера, и мы будем основываться на нем в следующем разделе. **Атомные и молекулярные спектры.** Самое непосредственное убедительное доказательство квантования было получено из наблюдений за длинами волн света, поглощаемого и испускаемого атомами и молекулами. Типичный атомный спектр показан на рис. 13.6. Другой тип спектра, который, как мы увидим в дальнейшем, можно приписать изменениям энергии молекулярных колебаний и враще-



Hg

Рис. 13.6. Спектр света, испускаемого возбужденным атомом ртути.

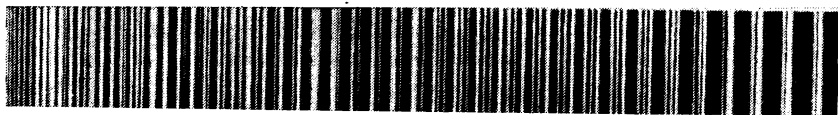


Рис. 13.7. Спектр света, поглощаемого при изменении состояния молекулы (спектр ScF предоставлен д-ром Барроу).

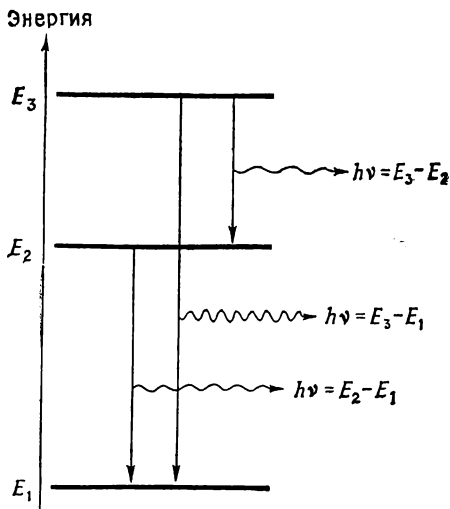


Рис. 13.8. Переходы, ответственные за спектральные линии. Отметим, что высокочастотное излучение испускается, когда изменение энергии велико.

только дискретными порциями (рис. 13.8). Как только атом или молекула переходит из одного энергетического состояния в более низкое, это изменение энергии испускается в виде света. Если свет излучается в виде сгустка энергии ΔE и если предыдущее обсуждение применимо, то частота должна быть равна $\nu = \Delta E/h$.

На приведенных спектрах видны линии, сгруппированные сложным образом. Это говорит о том, что энергетические уровни атомов и молекул устроены не просто. Мы должны создать некоторый вид механики — *квантовую механику*, которая позволила бы объяснить и предсказать разрешенные энергии таких систем.

13.3. Динамика микроскопических систем

Мы возьмем соотношение де Бройля $p = h/\lambda$ в качестве отправной точки для создания теории механики частиц. Центральным моментом предположения де Бройля и эксперимента Девиссона — Гермера является связь волнового характера с корпускулярным. Таким образом, мы отказываемся от классической концепции локализованных частиц и заменяем ее идеей, что положение частицы распределено подобно амплитуде волны. Концепция *волновой функции* вводится для замены классической концепции траектории, и механика состоит в разработке схемы для расчета того, каким образом волновая функция распределена в системе. Одна из наших задач — выявить все свойства системы на основании знания волновой функции.

Уравнение Шредингера. В 1926 г. Шредингер предложил уравнение, которое при решении дает волновую функцию для любой си-

стемы. Роль этого уравнения в квантовой механике настолько же важна, насколько важна роль уравнений Ньютона в классической механике. Точно так же, как были вдохновенным постулатом уравнения Ньютона, позволившие рассчитать траектории частиц, вдохновенным постулатом является и уравнение Шредингера, которое дает возможность рассчитать волновую функцию. Для частицы, которая может свободно двигаться в одном измерении, уравнение имеет вид

$$(-\hbar/2m)(d^2/dx^2)\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (13.3.1)$$

где ψ — волновая функция, $V(x)$ — потенциальная энергия частицы в точке x , E — ее полная энергия (кинетическая плюс потенциальная), а \hbar — подходящим образом преобразованная постоянная Планка: $\hbar = h/2\pi$. В дальнейшем мы встретимся с различными способами записи этого уравнения, включая распространение его на три измерения, но они будут приведены лишь в подразд. 13.6.Б.

Форма этого уравнения может быть до некоторой степени оправдана следующими замечаниями. Рассмотрим прежде всего случай, когда частица может свободно перемещаться в области, где ее потенциальная энергия равна нулю. Тогда уравнение Шредингера выглядит просто:

$$-(\hbar^2/2m)d^2\psi/dx^2 = E\psi, \quad (13.3.2)$$

а его решением является

$$\psi(x) = \exp(ikx) = \cos kx + i \sin kx, \quad (13.3.3)$$

где

$$k = \sqrt{2mE/\hbar} \quad \text{или} \quad E = \hbar^2 k^2 / 2m. \quad (13.3.4)$$

Это скелет решения, но это и интерпретация, которая имеет важное значение. Прежде всего, поскольку потенциальная энергия равна нулю, полная энергия частицы представляет собой ее кинетическую энергию. Кинетическая энергия связана с моментом частицы p соотношением $E = p^2/2m$, и поэтому сопоставление с уравнением (13.3.4) показывает, что момент частицы равен $p = \hbar k$. Следующий шаг состоит в том, чтобы понять, что $\cos kx$ (или $\sin kx$) — волна с длиной $2\pi/k$. Это можно увидеть, сравнив $\cos kx$ со стандартной формой гармонической волны, $\cos(2\pi x/\lambda)$, при $k = 2\pi/\lambda$. Комбинация этих двух выражений приводит к соотношению

$$p = \hbar k = (2\pi/\lambda)(h/2\pi) = h/\lambda,$$

которое представляет собой соотношение де Бройля. Таким образом, по крайней мере в этом случае уравнение Шредингера приводит к экспериментально проверяемому выводу. И все-таки мы еще не объяснили волновую природу вещества: все, что мы пока сде-

лали,— это установили связь между моментом частицы и длиной связанной с ней волны. Мы еще не сказали, как эта волна «связана».

Если частица движется в области постоянного, но ненулевого потенциала, то уравнение Шредингера превращается в

$$(-\hbar^2/2m) d^2\psi/dx^2 = (E - V)\psi,$$

а решение снова имеет вид $\exp(ikx)$, но в то же время

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m + V.$$

Использование соотношения $k = 2\pi/\lambda$ дает

$$\lambda = h / \sqrt{2m(E - V)}. \quad (13.3.5)$$

Это уравнение имеет следующий смысл. Если потенциальная энергия равна нулю, то $E = p^2/2m$ и длина волны равна h/p . С увеличением V для фиксированной полной энергии $E - V$ снижается, и поэтому длина волны растет до тех пор, пока не достигнет бесконечного значения при $E = V$. Важный момент состоит в том, что разность $E - V$ представляет собой кинетическую энергию частицы, и поэтому *длина волны растет с понижением кинетической энергии* и достигает бесконечного значения, когда частица находится в состоянии покоя.

Если потенциальная энергия частицы зависит от ее положения, то $V(x)$ не является константой и уравнение (13.3.1) имеет решения, которые в общем достаточно трудно найти. В большинстве систем потенциал изменяется так быстро, что нельзя говорить о длине волны. Тем не менее короткая длина волны означает *высокую кривизну* волновой функции, и в тех случаях, когда концепция длины волны не определена, мы все же можем думать в терминах кривизны. *Кривизна* функции ψ есть просто $d^2\psi/dx^2$, и поэтому высокая кинетическая энергия связана с волновой функцией, имеющей большую вторую производную. Это можно суммировать следующим образом:

*высокая кривизна означает высокую кинетическую энергию,
которая означает большой момент.*

На данном этапе можно начать понимать, как механика Ньютона следует из квантовой механики. Рассмотрим систему, изображенную на рис. 13.9. Потенциальная энергия меняется, поэтому ее градиент отличается от нуля. В классической физике сила пропорциональна градиенту потенциала ($F = -dV/dx$). Таким образом, изображенная система соответствует частице, на которую действует направленная направо постоянная сила. Из рисунка видно, что длина волны ψ уменьшается слева направо. Но ниже-

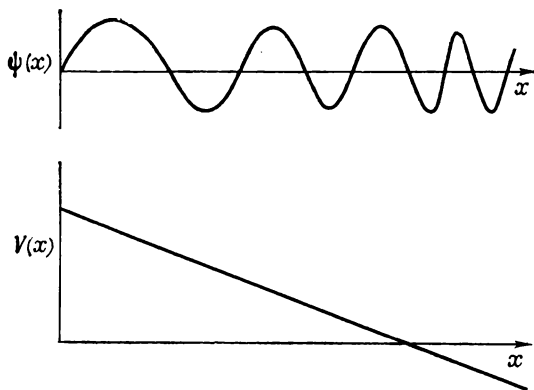


Рис. 13.9. Волновая функция для частицы, находящейся в градиенте потенциала.

ние длины волны означает возрастание момента. Следовательно, в некотором смысле квантовомеханическое описание отображает ускорение частицы под действием постоянной силы. Это содержание второго закона Ньютона.

Уравнение Шредингера представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка и, таким образом, имеет бесконечное число решений. Например, в случае свободной частицы решением является $\exp(ikx)$, а также $a\exp(ikx)$ и k , поэтому E может принимать любое значение. На следующем этапе рассмотрения нужно интерпретировать функцию ψ . Мы увидим, что смысл этой интерпретации состоит в исключении некоторых решений, которое означает запрещение некоторых значений E . Таким путем мы очень близко подойдем к основе квантования энергии.

Интерпретация волновой функции. Интерпретация функции ψ основана на допущении, сделанном Борном. *Интерпретация Борна* проводит аналогию с волновой теорией оптики, в которой *квадрат амплитуды* электромагнитной волны рассматривается как *интенсивность* излучения. Мы имели доказательства в пользу корпускулярной теории света, и они предполагают, что интенсивность может быть также рассмотрена через число имеющихся фотонов: высокоинтенсивное монохроматическое излучение (высокая падающая энергия) подразумевает большое число фотонов (каждый из которых несет одну и ту же энергию $h\nu$). Если эта интерпретация для света справедлива, то аналогия для частиц состоит в том, что волновая функция представляет собой амплитуду, квадрат которой (или модуль $\psi^*\psi$, если ψ комплексна) указывает на вероятность нахождения частицы в каждой точке пространства. Интерпретация Борна ψ , таким образом, состоит в том, что $\psi^*(x)\psi(x)dx$ пропор-

циональна вероятности нахождения частицы в бесконечно малом промежутке между x и $x+dx$.

Пример (вопрос 9). Волновой функцией электрона в низшем состоянии атома водорода является функция $\psi(r) = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r/a_0)$, где $a_0 = 53$ пм (0,53 А). Отметим, что $\psi(r)$ не зависит от ν и ϕ (широты и долготы). Какова вероятность нахождения электрона внутри небольшой сферы объемом 1 пм^3 (около $1/100$ объема атома) с центром а) в ядре и б) в точке, отстоящей на 50 пм (0,50 А) от ядра?

Метод. Вероятность выражается как $\psi^2(r) d\tau$. Объем столь мал, что он может рассматриваться как бесконечно малый, поэтому мы запишем $d\tau \approx 1 \text{ пм}^3$.

Ответ. В ядре $r=0$, и поэтому

$$[\psi^2(r) d\tau]_{r=0} = (1/\pi a_0^3) d\tau = (1/53^3 \pi \text{ пм}^3) \times (1 \text{ пм}^3) = 1/53^3 \pi = 2,14 \cdot 10^{-6}.$$

В точке, отстоящей на 50 пм от ядра в произвольном (но определенном) направлении,

$$[\psi^2(r) d\tau]_{r=50 \text{ пм}} = \{(1/53^3 \pi \text{ пм}^3) \exp[2 \times (-50 \text{ пм}/53 \text{ пм})]\} (1 \text{ пм}^3) = \\ = (2,14 \cdot 10^{-6}) \exp(-1,89) = 3,24 \cdot 10^{-7}.$$

Комментарий. Вероятность нахождения электрона в точке на расстоянии 50 пм от ядра в некотором определенном направлении составляет только 15% вероятности нахождения его у самого ядра. Вероятность нахождения электрона в том же объеме на расстоянии 1 мм в точности не равна нулю, но она столь мала (~ 10 в степени $-2 \cdot 10^7$), что ею можно полностью пренебречь. Заметим, что размерностью ψ является длина в степени $-3/2$.

Эта интерпретация нарушает основы классической физики. Как уже говорилось, она означает, что, если даже функция ψ точно известна, мы не можем сказать в точности, где будет найдена частица: можно говорить лишь о *вероятности* ее нахождения в различных областях пространства. Это исключает классическую концепцию точной траектории.

Исключить концепцию траектории можно и другим способом. Частица с определенным моментом описывается волновой функцией $\psi(x) = \exp(ikx)$. Можно спросить, где находится эта частица. Ответ получается из функции $\psi^* \psi = \exp(-ikx) \exp(ikx) = 1$. В соответствии с интерпретацией Борна это уравнение означает, что вероятность нахождения частицы в области dx одинакова, где бы ни находился этот dx . Таким образом, квантовая механика позволяет сказать лишь то, что, какую бы точку пространства мы ни исследовали, шанс найти в ней частицу один и тот же. Другими словами, *если точно определен момент, то положение частицы полностью неопределенно*. Это заслуживающее внимания нарушение одной из основ классической механики является особым случаем *принципа неопределенности* Гейзенберга. Принцип гласит, что, если момент известен в интервале δp , положение должно быть неопределенно до степени δq , где

$$\delta p \delta q \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (13.3.6)$$

Это соотношение неопределенности — одно из нескольких, которые могут быть выведены из уравнения Шредингера; с другими мы встретимся позднее.

Пример (вопрос 10). Электрон ускоряется разностью потенциалов $1,00 \pm 0,01$ кВ. Какова неопределенность положения электрона вдоль пути его движения?

Метод. z — линия движения. Неопределенность момента может быть рассчитана из $\delta p_z = m_e \delta v_z$, а неопределенность скорости — из интервала разности потенциалов с использованием $\frac{1}{2} m_e v_z^2 = eV$. Тогда для нахождения δz используем уравнение (13.3.6).

Ответ. Для разности потенциалов в 0,99 кВ

$$v_z = \sqrt{(2eV/m_e)} = [2(1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \times (990 \text{ В}) / (9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг})]^{1/2} = \\ = (3,482 \cdot 10^{14} \text{ м}^2/\text{с}^2)^{1/2} = 1,866 \cdot 10^7 \text{ м/с}.$$

Таким же образом для разности потенциалов в 1,01 кВ

$$v_z = 1,885 \cdot 10^7 \text{ м/с}.$$

Поэтому

$$\delta v_z = (1,885 - 1,866) \times 10^7 \text{ м/с} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ м/с}.$$

Это означает, что

$$\delta p_z = (9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) \times (1,9 \cdot 10^5 \text{ м/с}) = 1,731 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м/с}.$$

Из принципа неопределенности [уравнение (13.3.6)]

$$\delta z \geq \frac{1}{2} \hbar / \delta p_z = (1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) / 2 (1,731 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м/с}) = \\ = 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ (Дж} \cdot \text{с/кг} \cdot \text{м/с)} = 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 305 \text{ пм} (3,05 \text{ \AA}).$$

Комментарий. Собственная неопределенность в положении составляет около двух атомных диаметров. Отметим, что принцип неопределенности не накладывает ограничений на величину δx : произведение $\delta p_z \delta x$ может быть нулевым. При строгом применении принципа неопределенности δz и δp_z должны рассматриваться как *среднеквадратичные отклонения*.

Как это можно согласовать с очевидной истиной, что частицы могут находиться в четко определенных положениях? Если известно, что частица занимает четко определенное положение и больше нигде не находится, то ее волновая функция должна иметь значительную амплитуду в этой области и нулевую в других областях. Волновая функция такого вида может быть построена путем наложения большого числа функций различных длин волн с амплитудами, которые согласуются (находятся в фазе) в месте нахождения частицы (рис. 13.10, а). Поскольку все эти волны имеют различные длины, их амплитуды быстро выходят из состояния взаимной согласованности по мере удаления от области конструктивной интерференции, т. е. налагающиеся амплитуды сокращаются. Эта деструктивная интерференция устраняет амплитуды везде, кроме области, где амплитуды складываются, и результирующая волновая функция имеет большую амплитуду в одной области про-

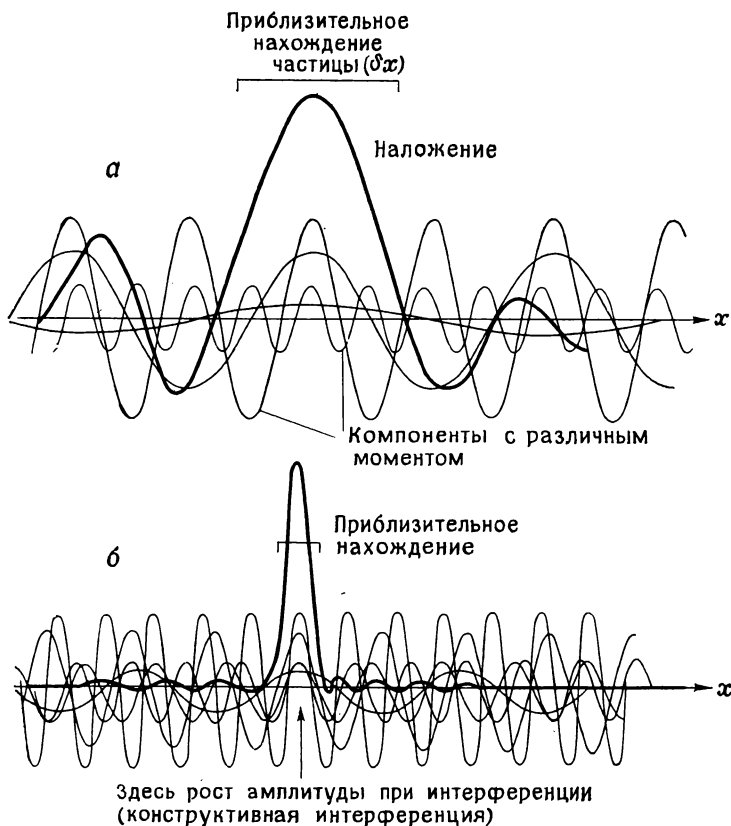


Рис. 13.10. Образование волнового пакета из наложения нескольких (а) и многих (б) волн.

странства и почти нулевую где-либо еще, что и требовалось. Смысл этого, однако, велик. В частности, локализация частицы в определенной области пространства не дает возможности говорить что-либо определенное о ее моменте. Причина состоит в том, что определенный момент указывает на определенную длину волны (исходя из соотношения де Бройля), но волновая функция локализованной частицы описывается волновой функцией, состоящей из суперпозиции очень широкого интервала длин волн. Принцип Гейзенберга [уравнение (13.3.6)] объясняет это: если положение известно с точностью δq , то момент не определен в пределах δp .

По мере того как положение частицы становится более определенным, максимумы волновой функции более выражены и их внешние «крылья» уничтожаются в большей степени. Но для достиже-

ния полной аннигиляции «крыльев» должна происходить суперпозиция еще большего диапазона длин волн, и поэтому частица имеет еще более неопределенный момент (рис. 13.10, б). В пределе полной локализации в точно определенной точке должны налагаться все возможные длины волн, и поэтому момент полностью не определен. В этом случае $\delta q = 0$, и принципу неопределенности может удовлетворять только $\delta p = \infty$, что подразумевает полную неопределенность момента.

Вывод из этого состоит в том, что положение и момент являются *комплементарными свойствами* частицы. Это означает, что в данный момент только один из них может быть известен с заданной точностью. Более определенно положение — менее определен момент, и наоборот. Существенная особенность природы именно в том и состоит, что, если одно из этих свойств известно, другое должно оставаться неизвестным. В классической физике ошибочно предполагалось, что оба свойства могут быть известны одновременно.

Очень ли была неправа классическая физика? Для макроскопических объектов практическая ошибка пренебрежимо мала. Например, допустим, что положение объекта известно с точностью 10^{-3} мм. Принцип неопределенности говорит о том, что неопределенность момента составляет величину порядка $\delta p \approx (1 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с} / 2 \cdot 10^{-6} \text{ м})$, т. е. $5 \cdot 10^{-29}$ кг·м/с. Если масса равна 1 мг, то это соответствует неопределенности скорости только $5 \cdot 10^{-23}$ м/с, что соотносится пренебрежимо и лежит вне пределов измерения лабораторными приборами. Однако в атомных системах комплементарность положения и момента играет значительную роль. Например, для электрона, заключенного в области атомных размеров (1×10^{-10} м), неопределенность момента составляет около $1 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с, но, поскольку масса электрона равна $0,9 \cdot 10^{-30}$ кг, это соответствует большой неопределенности скорости, достигающей 1×10^6 м/с.

Квантование. Итак, мы видим, что классическая концепция траектории разваливается, если мы примем за основу механики волновую функцию. Решающая проверка этого подхода состоит в том, чтобы посмотреть, приводит ли она к квантованию энергетических уровней системы. Это, между прочим, является причиной введения уравнения Шредингера. Теперь мы докажем, что уравнение Шредингера (наряду с интерпретацией Борна волновой функции) в самом деле успешно объясняет квантование энергетических уровней.

Если интерпретация Борна волновой функции логична и возможна, то свойства волновой функции ограничены. Например, если $\psi^*(x)\psi(x)dx$ есть вероятность нахождения частицы в области dx , то сумма таких вероятностей по всему пространству должна быть равна единице, поскольку частица, если она существует, где-нибудь определенно находится. Это можно выразить матема-

тически при условии, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1. \quad (13.3.7)$$

Волновые функции, которые удовлетворяют этому условию, называются *нормированными* (или нормированными к единице). Если мы имеем дело с трехмерной задачей, то каждый элемент объема составляет $dx dy dz$, и вероятность появления частицы в этом объеме в точке \mathbf{r} равна $\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) dx dy dz$. Условием, что частица должна находиться где-нибудь во вселенной, является суммирование по всем вероятностям появления частицы в каждом элементе объема $dx dy dz$, на которые может быть разделена вселенная (рис. 13.11). Таким образом, полная вероятность равна

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = 1.$$

Такой интеграл выглядит громоздким и сложным, поэтому его обычно сокращают до

$$\int d\tau \psi^* \psi = 1. \quad (13.3.8)$$

Пример. Волновая функция для основного состояния атома водорода пропорциональна $\exp(-r/a_0)$, где a_0 — константа. Найдите *нормировочный множитель* N , такой, чтобы $\psi(\mathbf{r}) = N \exp(-r/a_0)$ была нормирована к единице.

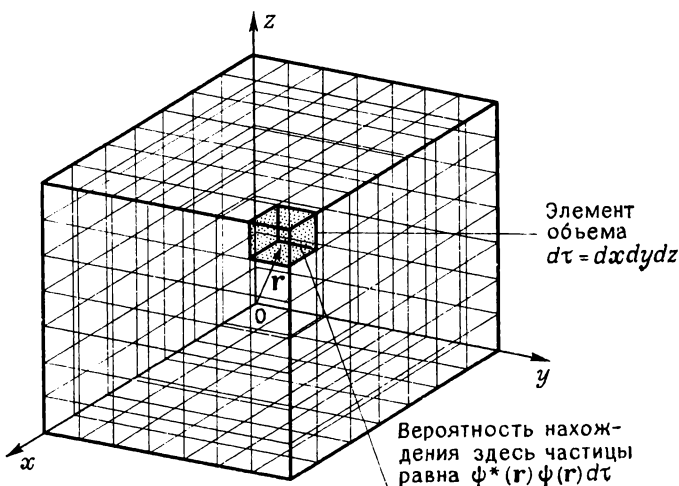


Рис. 13.11. Интерпретация волновой функции.

Метод. Мы должны найти такой N , чтобы выполнялось уравнение (13.3.8). Элемент объема трехмерного пространства есть $dx dy dz$, но удобнее работать с полярными координатами и использовать $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$, где r меняется от 0 до ∞ , θ — от 0 до π и ϕ — от 0 до 2π .

Ответ. Из уравнения (13.3.8)

$$\begin{aligned} \int d\tau \psi^* \psi &= \int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi [N^2 \exp(-2r/a_0)] = \\ &= N^2 [\cos \theta] \Big|_0^{\pi} [\phi] \Big|_0^{2\pi} \int_0^{\infty} dr [r^2 \exp(-2r/a_0)] = N^2 [2] [2\pi] [a_0^3/4] = N^2 \pi a_0^3. \end{aligned}$$

Таким образом, для того чтобы интеграл был равен единице, $N = (1/\pi a_0^3)^{1/2}$.

Комментарий. Эта величина N использовалась в примере в подразделе, посвященном интерпретации волновой функции. Не забывайте множителя r^3 в выражении для элемента объема в полярных координатах.

Этот критерий полной вероятности (или условие нормировки) налагает жесткие ограничения на волновую функцию, поскольку этому условию удовлетворяют не все возможные решения уравнения Шредингера*. Если эти решения не удовлетворяют, то они могут быть исключены, а если они исключены, то отсюда следует, что E , энергия в уравнении (13.3.1), не может иметь соответствующие им значения. Таким образом, мы пришли к квантованию: возможны только некоторые значения энергии, поскольку другие значения соответствуют неверным свойствам распределения частицы.

Эти замечания носили достаточно абстрактный характер, но теперь мы познакомимся со способом, каким они применяются к простым системам.

13.4. Поступательное движение

Мы начинаем с рассмотрения квантовой механики частицы с массой m , свободно движущейся по прямой линии между двумя стенками (рис. 13.12). Потенциальная энергия $V(x)$ постоянна (и принимается равной нулю) во всех точках пути движения частицы, за исключением тех мест, где она ударяется о стенку, и там $V(x)$ увеличивается до очень большого значения по мере того, как частица расплющивается на ней. Этот простейший случай носит название *бесконечной прямоугольной ямы*, где потенциальная энергия

* Хотя условие полной вероятности является главным критерием, необходимо также наложить ограничения, чтобы волновая функция везде была непрерывной и чтобы (за исключением нескольких случаев) непрерывной была ее производная $d\psi/dx$. Эти условия возникают в основном потому, что уравнение Шредингера с его второй производной $d^2\psi/dx^2$ должно быть везде определено.

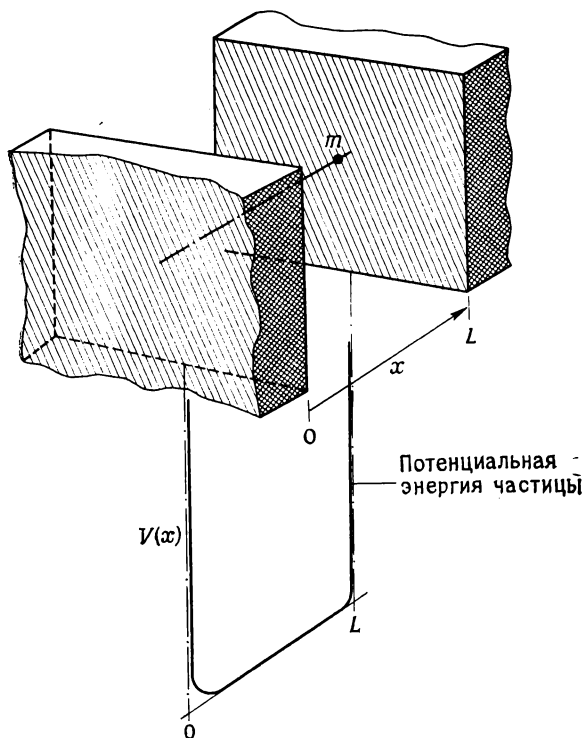


Рис. 13.12. Частица в одномерной области с непроницаемыми стенками.

частицы подскакивает до бесконечности сразу же после того, как она касается стенок.

Уравнение Шредингера и его решение. Уравнение Шредингера для области между $x=0$ и $x=L$, где потенциальная энергия равна нулю, выражается как

$$(-\hbar^2/2m) d^2\psi/dx^2 = E\psi(x), \quad (13.4.1)$$

а его решением является

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad k = (2mE)^{1/2}/\hbar, \quad (13.4.2)$$

где A и B — константы, величины которых можно определить.

Частица не может выйти из области с нулевой потенциальной энергией, поскольку потенциальная энергия равна бесконечности. Наиболее доступный путь проследить это состоит в понижении потенциальной энергии от бесконечности до некоторой очень большой постоянной величины V для значений x внутри материала

стенок. Тогда уравнение Шредингера для области $x > L$ (или $x < 0$) имеет вид

$$(-\hbar^2/2m) d^2\psi/dx^2 + V\psi(x) = E\psi(x)$$

или

$$d^2\psi/dx^2 = (2m/\hbar^2)(V - E)\psi(x).$$

Вторая производная $d^2\psi/dx^2$ — это *кривизна* ψ . Необходимо помнить, что кривизна кривой \cup положительна, в то время как кривизна \cap отрицательна. Предположим, что волновая функция имеет положительное значение именно внутри материала стенок. Тогда в соответствии с последним уравнением кривизна положительна (поскольку V настолько велика, что превышает E , и ψ положительна), и поэтому волновая функция быстро загибается до бесконечно больших значений с увеличением x , и критерий полной вероятности [уравнение (13.3.7)] не может выполняться. Если ψ имеет отрицательное значение именно внутри материала стенок, то кривизна отрицательна, и поэтому волновая функция падает до бесконечно больших отрицательных значений. Это тоже неприемлемо, если основываться на интерпретации Борна. Таким образом, волновая функция должна иметь нулевое значение внутри материала стенок, и это требование становится все более строгим, если потенциальная энергия V уходит в бесконечность.

Мы уже знаем, что волновая функция имеет форму, задаваемую уравнением (13.4.2), с дополнительным требованием, что у стенок она должна падать до нулевой амплитуды. Рассмотрим стенку при $x=0$. В соответствии с уравнением (13.4.2) амплитуда волновой функции $\psi(0) = B$ (поскольку $\sin 0 = 0$ и $\cos 0 = 1$). Однако для того, чтобы решение было приемлемым, $\psi(0)$ должна стремиться к нулю, поэтому B должна быть равна нулю. Это значит, что волновая функция есть

$$\psi(x) = A \sin kx.$$

Амплитуда у другой стенки $\psi(L) = A \sin kL$. Она также должна быть нулевой. Приняв $A=0$, мы бы получили, что $\psi(x) = 0$ для всех x , а это абсурдно (и находится в противоречии с интерпретацией Борна). Следовательно, необходимо выбрать kL так, чтобы $\sin kL = 0$. Это требует, чтобы kL было некоторым целым числом, умноженным на π , поскольку $\sin \theta = 0$ при $\theta = 0, \pi, 2\pi, \dots$. Таким образом, граничные условия заставляют нас сделать вывод о том, что разрешенными значениями k являются лишь те, для которых $kL = n\pi$, $n = 1, 2, \dots$

[$n=0$ исключается, так как это приводит к $k=0$, или $\psi(x) = 0$ в любой точке]. Поскольку k связана с E , следует, что энергия сис-

темы ограничивается величинами

$$E = n^2 \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2 = n^2 \hbar^2 / 8mL^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (13.4.3)$$

Энергия частицы *квантуется*; как и предполагалось, это происходит благодаря тому, что существуют граничные условия.

Перед тем как приступить к более подробному обсуждению этого результата, найдем полные волновые функции. Оставшаяся задача заключается в определении величины *нормировочного множителя* A . Его можно найти, подставляя ψ в выражение для полной вероятности [уравнение (13.3.7)] и учитывая, что ψ имеет нулевое значение везде вне интервала от $x=0$ до $x=L$:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = A^2 \int_0^L \sin^2 kx dx = A^2 L / 2 \quad \text{или} \quad A = (2/L)^{1/2}.$$

Таким образом, полным решением этой задачи является

$$\left. \begin{aligned} \text{энергии: } E_n &= n^2 \hbar^2 / 8mL^2 \\ \text{волновые функции: } \psi_n(x) &= (2/L)^{1/2} \sin(n\pi x/L) \end{aligned} \right\} n = 1, 2, \dots \quad (13.4.4)$$

Энергии и волновые функции в качестве индекса имеют *квантовое число* n . Значение квантового числа позволяет установить форму волновой функции и энергию частицы, распределение которой она описывает.

Пример (вопрос 12). Электрон заключен в молекуле длиной 1,0 нм (10 Å, около 5 атомных длин). Каков его минимум энергии? Какова минимальная энергия возбуждения от этого состояния? Какова вероятность нахождения его в области молекулы, лежащей между $x=0,49$ нм и $x=0,51$ нм? Какова вероятность нахождения его между $x=0$ и $x=0,2$ нм?

Метод. Используем уравнение (13.4.4) для энергии и рассчитаем E_1 , энергию основного состояния (нулевая точка). Минимальная энергия возбуждения есть $E_2 - E_1$. Распределение электрона выражается $\psi_1(x)$. В первом вопросе область $0,49 \leq x \leq 0,51$ нм почти бесконечно мала, и поэтому вероятность составляет приблизительно $\psi^2(x=0,50 \text{ нм}) \delta x$ при $\delta x=0,02$ нм. В последнем вопросе область $0 \leq x \leq 0,2$ не является бесконечно малой (в молекулярной шкале), поэтому мы должны интегрировать $\psi^2(x) dx$ от $x=0$ до $x=0,2$ нм для получения полной вероятности нахождения в этой области.

$$\text{Ответ. } E_1 = \hbar^2 / 8m_e L^2 = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \times (9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) \times (1 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2} =$$

$$= 6,024 \cdot 10^{-20} \text{ Дж (или } 36,28 \text{ кДж/моль)}.$$

$$E_2 = 4\hbar^2 / 8m_e L^2 = 24,096 \cdot 10^{-20} \text{ Дж (или } 145,1 \text{ кДж/моль)}.$$

$$E_2 - E_1 = 108,8 \text{ кДж/моль (или } 1,13 \text{ эВ)}$$

Распределение определяется исходя из

$$\psi_1^2(x)_{x=0,50 \text{ нм}} = (2/1,0 \cdot 10^{-9} \text{ м}) \sin^2(0,5\pi/1,0) = 2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

Таким образом, вероятность нахождения в интервале 0,49—0,51 нм составляет $(2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}) \times (0,02 \text{ нм}) = 0,04$.

Вероятность нахождения в интервале от $x=0$ до $x=0,2$ нм составляет

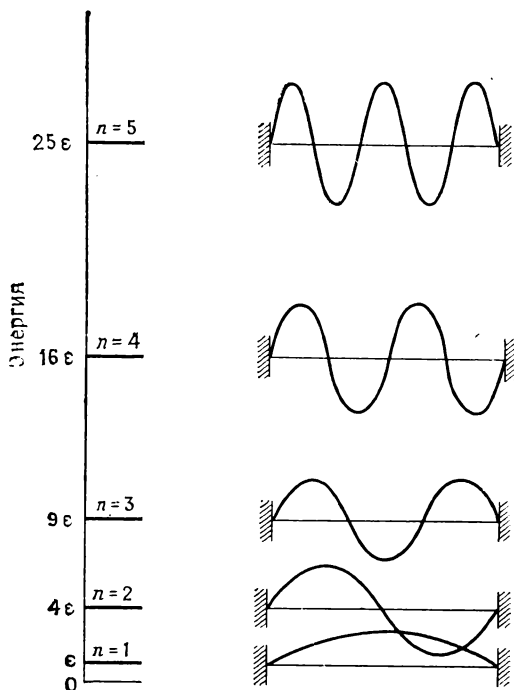
$$\int_{0,0 \text{ нм}}^{0,2 \text{ нм}} \Psi_1^2(x) dx = (2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}) \int_{0,0 \text{ нм}}^{0,2 \text{ нм}} \sin^2(\pi x / 1,0 \text{ нм}) dx =$$

$$= (2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}) \times \left[\frac{1}{2} x - (1,0 \text{ нм} / 4\pi) \sin(2\pi x / 1,0 \text{ нм}) \right] \Big|_{0,0 \text{ нм}}^{0,2 \text{ нм}} =$$

$$= (2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}) \times [(0,1 \text{ нм}) - (1,0 \text{ нм} / 4\pi) \sin(0,4\pi)] = 0,0486.$$

Комментарий. Электрон в ящике является моделью молекулярной структуры, ее можно использовать для получения грубых порядков величин энергий переходов.

Свойства решений. На рис. 13.13 показаны формы некоторых волновых функций. Легко видеть источник квантования энергии в наглядном изображении. Каждая волновая функция представляет собой стоячую волну, и, чтобы уместиться в полости, последующие функции должны иметь на одну полуволну больше предыдущих. Увеличение числа полуволн в полости постоянной длины означает более резко выраженную кривизну волновой функции. Это в свою очередь означает, что на каждом последующем квантовом уровне кинетическая энергия частицы увеличивается.



Поскольку n не может принимать нулевое значение, низшая энергия, которой может обладать частица, отличается от нуля (что допускает и классическая механика), но $E_1 = h^2/8mL^2$. Эта низшая «неудаляемая» энергия носит название *энергии нулевого уровня*. Причину ее существования можно объяснить двумя способами. Во-первых, принцип неопределенности требует, что частица, заключенная

Рис. 13.13. Энергии и волновые функции частицы в одномерной бесконечной прямоугольной яме.

внутри конечной области, должна иметь кинетическую энергию. Например, поскольку положение частицы неопределенно до степени, не превышающей $\delta x \approx L$, условие $\delta x \delta p \geq \hbar/2$ означает, что должна существовать неопределенность момента по меньшей мере порядка $\delta p \approx \hbar/2L$. Отсюда вытекает наличие кинетической энергии по крайней мере порядка $\delta p^2/2m \approx \hbar^2/8mL^2$, которая близка по порядку величины к энергии нулевого уровня. Второй способ, позволяющий понять существование энергии нулевого уровня, состоит в следующем: если волновая функция у стенок должна иметь нулевое значение, но является гладкой и непрерывной функцией, имеющей к тому же везде ненулевое значение, она должна характеризоваться кривизной, но если она искривлена, то частица будет обладать кинетической энергией. Таким образом, если частица находится внутри ящика, она должна иметь кинетическую энергию.

Расстояние между соседними квантовыми уровнями составляет

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \hbar^2/8mL^2,$$

и оно снижается с увеличением длины ящика L . Разделение ΔE неопределенно мало, если ящик велик. Отсюда следует, что *свободная частица*, движущаяся в неограниченной области пространства, *имеет неквантованные уровни поступательной энергии*. По этой причине атомы и молекулы, которые могут двигаться свободно в емкостях лабораторных размеров, можно рассматривать как обладающие неквантованной поступательной энергией.

Распределение положения частицы в ящике при низких энергиях не однородно. Поскольку вероятность обнаружения частицы в области dx в точке x составляет $(2/L) \sin^2(n\pi x/L) dx$, эта вероятность зависит от x . Этот эффект значителен, если n мало, и рис. 13.13 показывает, что на уровне низшей энергии существует заметное отталкивание от области, непосредственно примыкающей к стенкам. При высоких квантовых числах распределение становится более однородным. Классически частица «прыгает» между отражающими ее стенками и в среднем проводит равное количество времени во всех точках. Таким образом, классическое распределение достигается в пределе очень высоких квантовых чисел. Это отражается *принципом соответствия*, который гласит, что классическое поведение реализуется в том случае, когда достигаются высокие квантовые числа.

Если мы выведем и решим уравнение Шредингера для частицы в области, ограниченной стенками, которые не проявляют бесконечно большую силу, когда частица касается их (т. е. потенциальная энергия не возрастает резко до бесконечности), то волновая функция должна немного проникать внутрь стенки. Это означает, что частицу можно обнаружить внутри материала стенок.

Теперь предположим, что стенки тонки. Волновая функция имеет некоторое ненулевое значение с внутренней стороны стенки и затем резко падает до нулевого значения внутри стенки; однако если стенка достаточно тонка, ψ может не достигать нулевого значения вплоть до области низкого потенциала с другой стороны стенки. Оказавшись там, она колеблется способом, характерным для свободной частицы. Это означает, что частицу можно найти вне ящика, если даже в соответствии с классической физикой частица не обладает достаточной энергией, чтобы выскочить из него. Это прохождение сквозь классически запрещенные зоны называется *туннелированием*. Способность к туннелированию сильно зависит от массы частицы. Электрон способен туннелировать даже через очень высокие потенциальные барьеры (например, электроны могут вырываться через зоны мощных сил, существующих внутри ядер, и испускаться как β -лучи). Протон также достаточно легок для туннелирования, что приводит к важным химическим следствиям. Для дейтронов эффект меньше, он имеет очень небольшое значение для более тяжелых частиц. Влияние туннелирования на химическую кинетику рассматривается в части 3 и гл. 21 (см. т. 2).

13.5. Колебательное движение

Частица, участвующая в простом гармоничном движении относительно точки $x=0$, подвергается воздействию возвращающей силы $-kx$ и, как мы видели, обладает потенциальной энергией $\frac{1}{2}kx^2$, если ее смещение составляет x . Уравнение Шредингера для частицы массы m имеет вид

$$\left(-\hbar^2/2m\right) d^2\psi/dx^2 + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x). \quad (13.5.1)$$

Это дифференциальное уравнение можно решить, но полезно отметить аналогии с потенциалом прямоугольной ямы. Как и в этом случае, частица находится в симметричной яме, в которой потенциальная энергия возрастает до очень больших значений (фактически до бесконечности) при достаточно больших смещениях. Таким образом, нам следует ожидать граничных условий, требующих, чтобы волновая функция обращалась в нуль при больших смещениях, но менее резко, чем в случае прямоугольной ямы. Мы должны ожидать, что при выполнении граничных условий энергия частицы будет квантоваться, как и в случае прямоугольной ямы. Волновые функции должны напоминать функции для случая прямоугольной ямы с двумя небольшими отличиями. Во-первых, их амплитуды могут спадать до нуля более плавно при больших смещениях, поскольку потенциал растет до бесконечности по закону x^2 и не резко. Во-вторых, потенциальная энергия возрастает

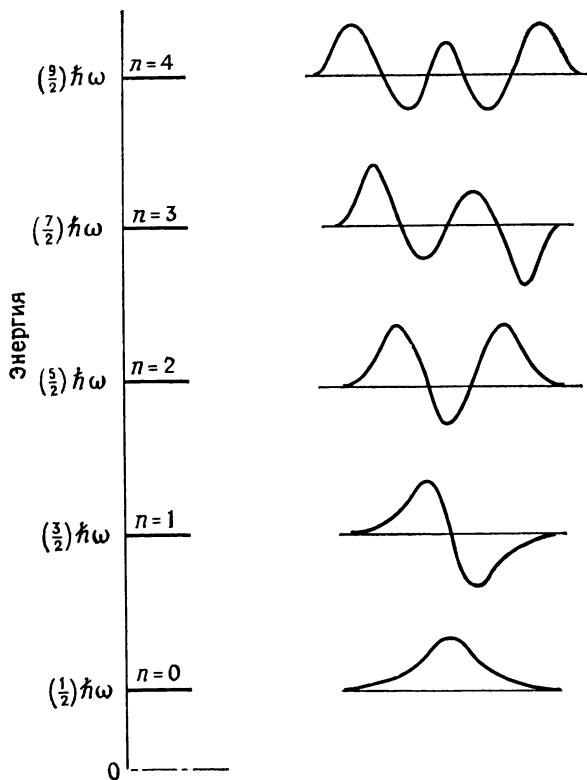


Рис. 13.14. Энергии и волновые функции частицы в поле гармонического потенциала.

по мере изменения x от нуля. Для данного значения E кривизна будет наибольшей там, где потенциальная энергия равна нулю (при нулевом смещении), так как вклад кинетической энергии в этом случае максимален, но снижается с ростом потенциала. Таким образом, «крылья» волновой функции должны искривляться менее резко, чем «центр».

Решение уравнения (13.5.1) с граничным условием, что ψ стремится к нулю при больших смещениях, подтверждает наши предположения. Энергия осциллятора, как найдено, ограничивается значениями

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n=0, 1, 2, \dots, \quad (13.5.2)$$

где $\omega = (k/m)^{1/2}$. Формы волновых функций показаны на рис. 13.14, а их математические выражения представлены в табл. 13.1. Энер-

Таблица 13.1

Волновые функции гармонического осциллятора

Запишем $y = \alpha x$, где x — смещение от равновесного положения, а $\alpha^2 = m\omega/\hbar$, $\omega^2 = k/m$. Тогда волновыми функциями являются

$$\psi_n(x) = (\alpha/2^n n! \pi^{1/2})^{1/2} H_n(y) \exp\left(-\frac{1}{2} y^2\right),$$

где функции $H_n(y)$ представляют собой следующие полиномы (эрмитовы полиномы):

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12 \text{ и т. д.}$$

Можно записать общие выражения для этих полиномов для любого значения n

гия каждого уровня обусловлена двумя факторами. Существует вклад от кинетической энергии, который постепенно растет по лестнице значений n , так как волновая функция постепенно изгибается (рис. 13.14). Существует также вклад от потенциальной энергии. Он растет с n , поскольку волновая функция распространяется на большие интервалы смещений, и поэтому частица бывает в области более высокой потенциальной энергии.

Пример (вопрос 13). Волновая функция основного состояния гармонического осциллятора массы m с силовой постоянной k пропорциональна $\exp(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2)$, где $\alpha^2 = m\omega/\hbar$ и $\omega^2 = k/m$. Подтвердим, что это есть решение и оно соответствует энергии $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$. Какова величина энергии нулевого уровня в молекуле $^{35}\text{Cl}_2$?

Метод. Подставим функцию в левую часть уравнения (13.5.1) и покажем, что уравнение удовлетворяется при $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$. Для второй задачи используем $m = \frac{1}{2} m(^{35}\text{Cl})$ и $k = 328,6$ Н/м (появление коэффициента $1/2$ обусловлено тем, что оба атома хлора движутся: это будет объяснено позднее в т. 2, разд. 17.3).

Ответ.
$$d^2\psi_0/dx^2 = (d/dx) \left[-\alpha^2 x \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) \right] =$$

$$= -\alpha^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) + \alpha^4 x^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right) = -\alpha^2 \psi_0 + \alpha^4 x^2 \psi_0.$$

Таким образом,

$$\left(-\hbar^2/2m\right) (d^2\psi_0/dx^2) + \frac{1}{2} kx^2 \psi_0 = (\hbar^2\alpha^2/2m) \psi_0 - (\hbar^2\alpha^4/2m) x^2 \psi_0 + \frac{1}{2} kx^2 \psi_0.$$

Но

$$\hbar^2\alpha^2/2m = \frac{1}{2} \hbar\omega, \quad \hbar^2\alpha^4/2m = \frac{1}{2} \omega^2 m = \frac{1}{2} k,$$

отсюда

$$\text{левая часть} = \frac{1}{2} \hbar \omega \Psi_0 - \frac{1}{2} k x^2 \Psi_0 + \frac{1}{2} k x^2 \Psi_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \Psi_0,$$

$$\text{правая часть} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \Psi_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \Psi_0 \quad \text{для} \quad n = 0.$$

Это подтверждает, что функция является решением с указанной энергией.

Для $^{35}\text{Cl}_2$

$$m = ({}^{35}\text{Cl}) = (34,969) \times (1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 5,807 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Следовательно,

$$\omega = [(328,6 \text{ Н/м}) / (1/2) (5,807 \cdot 10^{-26} \text{ кг})]^{1/2} = 1,064 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

и поэтому

$$E_0 = (1/2) (1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \times (1,064 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}) = 5,610 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Комментарий. Энергия нулевого уровня может казаться небольшой, но она эквивалентна 3,38 кДж/моль и поэтому является значительной химической величиной. Отметим, что ω — круговая частота (радианы в секунду); она превращается в число циклов за секунду ν с учетом $\omega = 2\pi\nu$.

Важной характеристикой гармонического осциллятора является то, что расстояние между соседними уровнями энергии одно и то же для всех n :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar \omega.$$

Это энергия нулевого уровня $\frac{1}{2} \hbar \omega$, которая возникает потому, что частицу ограничивает потенциал. В то время как в классической картине осциллятора частице разрешается находиться в полном покое (например, маятник, спокойно висящий в равновесном положении), квантовая теория требует, чтобы она всегда имела некоторую энергию: низшее состояние может рассматриваться как состояние, в котором частица непрерывно флуктуирует относительно своего равновесного положения. Заметим, что волновая функция для основного (низшего) состояния затухает в непосредственной близости от положений нулевого смещения, отражая такую флуктуацию.

При высоких квантовых уровнях волновая функция обладает наибольшей амплитудой вблизи пределов своего диапазона и характеризуется лишь малой амплитудой вблизи равновесного положения. Это приближается к классически предсказываемому поведению, где частица движется медленнее всего около точек, в которых она меняет направление движения, и поэтому имеет наибольшую вероятность нахождения там, но движется с максимальной скоростью через точки с минимальным смещением. И снова мы видим приближение к классической картине в пределе больших квантовых чисел.

Разность между энергетическими уровнями $\hbar\omega$ пренебрежимо мала для макроскопических объектов, но существенно важна для объектов с атомными размерами. Например, силовая постоянная химических связей имеет типичную величину порядка 300 Н/м, а масса протона составляет $1,7 \cdot 10^{-27}$ кг. Таким образом, $\omega \approx 4 \times 10^{14}$ с⁻¹ и $\hbar\omega \approx 4 \cdot 10^{-20}$ Дж. На первый взгляд кажется, что это очень малая величина, но если бы мы имели дело с 1 молекул колеблющихся молекул, разность между энергетическими уровнями должна быть результатом умножения этой величины на 6×10^{23} моль⁻¹, т. е. 25 кДж/моль, которая представляет собой заметную энергию в химических исследованиях. По-другому осознать эту величину можно при рассмотрении частоты или длины волны света, испускаемого, когда осциллятор испускает один квант своей энергии. В процессе выделяется энергия $\hbar\omega$: фотон уносит эту энергию в виде света с частотой $\nu = \omega/2\pi$ и длиной волны $\lambda = c/\nu = 2\pi c/\omega$. В данном случае $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м, что соответствует инфракрасному диапазону излучения. Таким образом, переходы между колебательными энергетическими уровнями молекулярных связей приводят к инфракрасному излучению. В этом состоит основа *молекулярной колебательной спектроскопии*, которая рассматривается в гл. 17 (т. 2).

13.6. Вращательное движение

Полное рассмотрение вращения можно разбить на два этапа. На первом рассматривается движение по кругу (соответствующее вращению тела в плоскости), а на втором этапе телу представляется полная свобода вращаться во всех трех измерениях.

Вращение в двух измерениях. Простейшим случаем вращательного движения является вращение частицы массы m по окружности радиусом r . Поскольку частица вращается, она обладает моментом, и поэтому ее волновая функция характеризуется длиной волны $\lambda = h/p$. Угловой момент частицы имеет величину $J = pr$, а кинетическая энергия $p^2/2m$ может быть выражена через угловой момент как $J^2/2mr^2$. Произведение mr^2 носит название *момента инерции* I системы. Таким образом, можно написать

$$E = J^2/2I. \quad (13.6.1)$$

Не все значения момента разрешены, поэтому энергия вращающейся частицы квантована. Это можно увидеть, рассмотрев, какие длины волн разрешены: если разрешены дискретные значения λ , это предполагает дискретные значения p , J и, таким образом, E .

Предположим на секунду, что λ принимает любые значения. Волновая функция меняется по окружности по мере изменения угла ϕ от 0 до 2π , так, как это изображено на рис. 13.15, а. Если ϕ растет и выходит за 2π , волновая функция продолжает меняться,

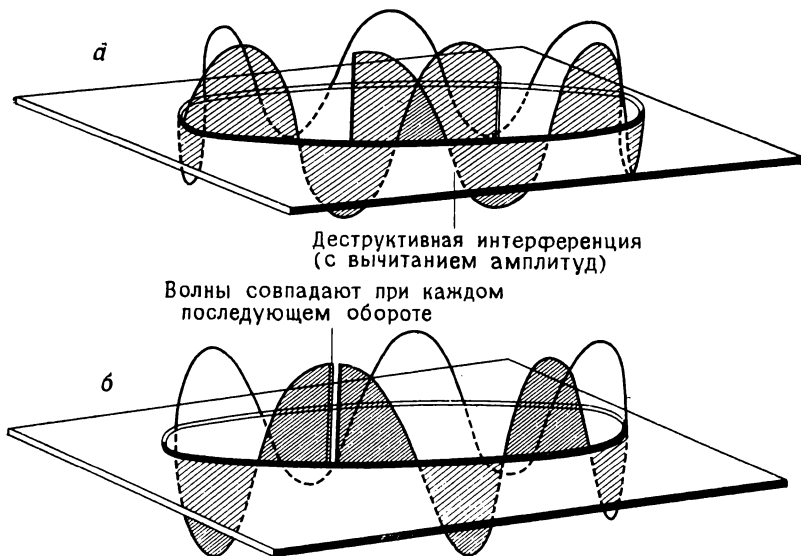


Рис. 13.15. Неприемлемые (а) и приемлемые (б) волновые функции для частицы на окружности.

но если λ произвольна, волна не будет соответствовать волне, наблюдавшейся во время первого оборота. ϕ продолжает циркулировать по окружности, и в каждый момент волновая функция меняется в соответствии с тем, что показано на рисунке. *Полная амплитуда* волновой функции при любом угле ϕ' определяет полную вероятность нахождения частицы в этом месте. Но, поскольку существует наложение положительных и отрицательных значений амплитуд последовательных оборотов, эта амплитуда будет равна нулю в любой точке ϕ' . Таким образом, полная вероятность нахождения частицы на окружности равна нулю, если волновая функция произвольна. Это бессмыслица, конфликт с интерпретацией Борна очевиден, поэтому такая ситуация невозможна. Физически удовлетворительная ситуация может реализоваться, если λ соответствует данной окружности. Например, если длина волны равна бесконечности, то амплитуды последующих оборотов не будут деструктивно интерферировать (с вычитанием; рис. 13.15, б). Если λ равна одной длине окружности, то *узлы* (точки нулевой амплитуды) и *пучности* (антиузлы; точки максимальной амплитуды) совпадают при последующих оборотах, и волна не уничтожается (рис. 13.15, б). То же самое справедливо для любой целой части окружности ($\lambda = \infty, C/1, C/2, \dots$, где C — длина окружности $2\pi r$). Таким образом, длина волны ограничивается значениями $\lambda = 2\pi r/n$, $n = 0, 1, 2, \dots$, а величина линейного момента — значениями $p = h/\lambda = nh/2\pi r =$

$= n\hbar/r$. Отсюда следует, что величина углового момента ограничивается значениями $J = pr = n\hbar$, а энергия — значениями

$$E = n^2\hbar^2/2I, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (13.6.2)$$

Сразу приходит мысль, что приведенные рассуждения не являются полными. Линейный момент может возникнуть за счет движения в любом направлении — по или против часовой стрелки. Таким образом, угловой момент соответствует вращению либо по часовой стрелке, либо против нее. Примем условие, по которому угловой момент будет изображаться в виде вектора, перпендикулярного плоскости вращения, как это показано на рис. 13.16. Вращение против часовой стрелки изображается вектором, направленным вверх от плоскости (рис. 13.16, а), а вращение по часовой стрелке — вектором, проходящим через плоскость (рис. 13.16, б). Первый вектор имеет положительную проекцию на ось z (рис. 13.16, а), а последний — отрицательную. Предыдущие замечания относительно квантования углового момента ограничивают только величину углового момента: вращение разрешено в любую сторону. Таким образом, хотя величина J ограничивается целым числом, умноженным на \hbar , ее абсолютное значение может быть как положительным, так и отрицательным.

Такое представление приводит к выводу, что угловой момент частицы, находящейся в плоскости, ограничивается значениями

$$J_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13.6.3)$$

Небольшое изменение в обозначении n на квантовое число m_l согласуется с имеющимся соглашением, а изменение J на J_z напоминает нам, что мы имеем дело с угловым моментом относительно оси z ; $m_l > 0$ соответствует вращению против часовой стрелки, а $m_l < 0$ — вращению по часовой стрелке. Поэтому энергии, ко-

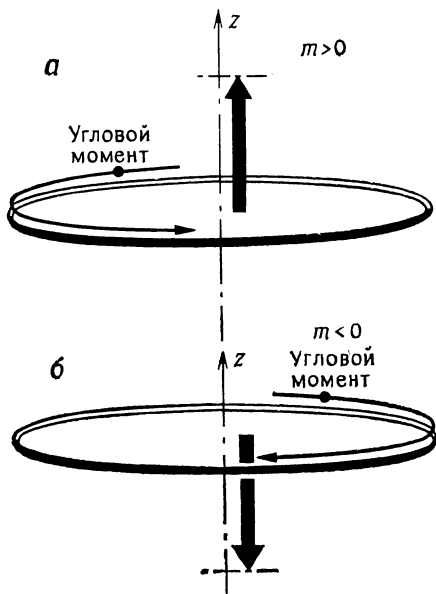


Рис. 13.16. Векторное представление углового момента.

торами может обладать частица, равны

$$E_{m_l} = m_l^2 (\hbar^2/2I), \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13.6.4)$$

Появление m_l в виде квадратной величины означает, что энергия вращения не зависит от направления вращения, что и следует ожидать из интуитивных соображений. Хотя эти выводы основаны на модели единственной частицы, движущейся по окружности, результаты применимы к любому телу с моментом инерции I , которое вынуждено вращаться в плоскости.

Пример (вопрос 14). Каков минимум вращательной энергии и минимум углового момента диска размером с молекулу бензола (момент инерции $2,93 \cdot 10^{-45}$ кг·м²), если он вращается в плоскости? Каково приблизительно квантовое число для углового момента пластинки граммофона, которая вращается со скоростью 33 оборота в минуту?

Метод. Используем уравнение (13.6.4) при $m_l = 1$. Для ответа на второй вопрос нам необходимо знать, что $I = \frac{1}{2}MR^2$, где M — масса диска (150 г), а R — его радиус (10 см). Затем воспользуемся равенством $m_l \hbar$ = угловой момент.

Ответ. $E_l = m_l^2 (\hbar^2/2I)$, $m_l = 1$,

$$\begin{aligned} E_l &= (1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2 / (2) (2,93 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2) = \\ &= 1,898 \cdot 10^{-24} \text{ Дж или } 1,14 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

$(m_l \hbar)_{m_l=1} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ — минимальный угловой момент.

Для пластинки граммофона, вращающейся с частотой ν (в циклах за секунду, Гц), угловой момент равен $2\pi\nu I$. Таким образом, при 33 об/мин

$$\begin{aligned} |m_l| &= (2\pi\nu) \left(\frac{1}{2} MR^2 \right) / \hbar = \\ &= \pi \times (33/60 \text{ Гц}) \times (0,15 \text{ кг}) \times (10 \cdot 10^{-2} \text{ м})^2 / (1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) = \\ &= (2,59 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}) / (1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) = 2,5 \cdot 10^{31}. \end{aligned}$$

Комментарий. Минимум вращательной энергии на самом деле равен нулю, поскольку нулем может быть m_l : мы рассчитали минимум энергии бензола, если его молекула действительно вращается. Отметим, что вращательная энергия 1,14 Дж/моль достаточно велика, чтобы иметь значение в химии. Пластинка граммофона может рассматриваться как классическое вращающееся тело, поскольку квантовое число очень велико. m_l фактически отрицательно.

Главные выводы, которые можно сделать, состоят в том, что энергия квантована, как и угловой момент. Отметим также связь между числом узлов и угловым моментом: по мере увеличения числа узловых точек возрастает также угловой момент, поскольку волновая функция искривляется в большей степени (рис. 13.17).

Вращение в трех измерениях. Если теперь обратиться к вращению в трех измерениях, то можно видеть, что дополнительное осложнение за счет возможности движения по всей поверхности сферы вместо одного лишь вращения по экватору налагает следующее

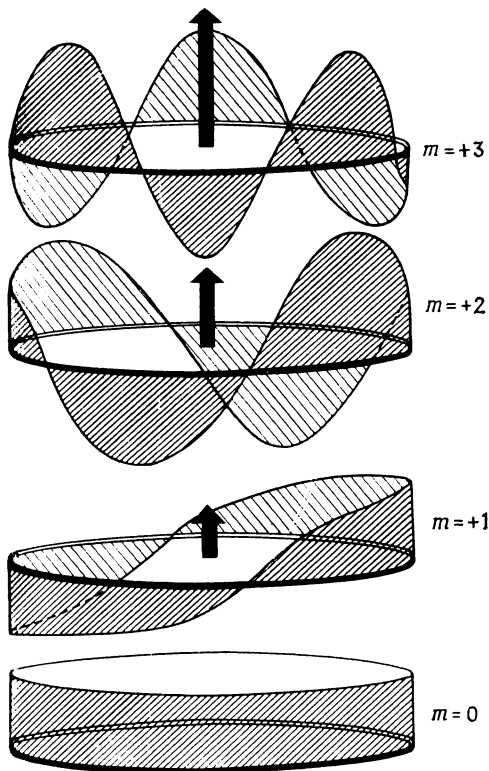
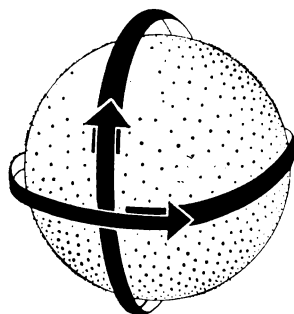


Рис. 13.17. Волновые функции и некоторые из разрешенных угловых моментов частицы на окружности.

Рис. 13.18. Частица на поверхности сферы имеет волновые функции, удовлетворяющие двум условиям непрерывности.



требование: волновые функции должны быть в соответствии между собой, если путь проходит по полосам (рис. 13.18). Это дополнительное граничное условие вводит другое квантовое число. Полная кинетическая энергия и угловой момент частицы теперь возникают за счет вращения вокруг всех трех осей.

Непосредственное решение уравнения Шредингера для всей задачи дает следующие результаты:

1. Угловой момент относительно оси z квантован и ограничивается значениями

$$J_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (13.6.5)$$

Это то же самое, что было выведено раньше, за исключением верхнего предела l , который для данного значения l ограничивает m_l $2l+1$ возможными значениями (более подробно об этом ниже).

2. Величина углового момента, разрешенная для вращений во всех направлениях в пространстве, квантована и ограничивается значениями

$$J = [l(l+1)]^{1/2} \hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (13.6.6)$$

Новое квантовое число l , квантовое число углового момента, определяет величину углового момента с помощью приведенной формулы, а величина этого момента, которую можно отнести к движению относительно оси z , определяется с помощью m_l и предыдущего уравнения.

3. Энергия вращения квантована, она связана с угловым моментом соотношением $E = J^2/2I$, поэтому

$$E_l = l(l+1)\hbar^2/2I. \quad (13.6.7)$$

Отметим, что E_l не зависит от m_l : энергия не зависит от ориентации движения.

Пример (вопрос 14). Рассчитайте первые пять вращательных энергетических уровней молекулы водорода ($I = 4,603 \cdot 10^{-48}$ кг·м²), соответствующие значения углового момента и число пространственных ориентаций молекулы, которые подходят для каждого случая.

Метод. Используем уравнение (13.6.7) с $l = 0, 1, 2, 3, 4$. Для величин углового момента используем уравнение (13.6.6). Для состояния с квантовым числом l имеется $2l+1$ возможных ориентаций [уравнение (13.6.5)]. Для вращающейся молекулы вместо l используется J . Величина углового момента обозначается как $|J|$.

Ответ. Нам нужно знать, что $\hbar^2/2I = 1,208 \cdot 10^{-21}$ Дж. Составим теперь следующую таблицу:

J	0	1	2	3	4
$E_l, 10^{-21}$ Дж	0	4,83	14,5	29,0	48,3
$E_l, \text{кДж/моль}$	0	2,91	8,73	17,5	29,1
$ J , 10^{-34}$ Дж·с	0	1,49	2,58	3,65	4,72
Ориентации	1	3	5	7	9

Комментарий. Из третьего ряда мы видим, что эти вращательные энергии даже более значительны в химическом смысле, чем энергии вращения молекулы бензола: чем меньше молекула, тем больше различие в энергиях уровней.

Эти заключения лучше всего можно понять, если рассматривать изображения волновых функций для частицы, свободно вращающейся на постоянном расстоянии от фиксированного центра; несколько волновых функций представлено на рис. 13.19. Их характерной особенностью является рост числа узловых линий с увеличением l . Это отражает тот факт, что более высокие угловые моменты соответствуют более высокой кинетической энергии и, таким образом, более изогнутой волновой функции. Обратите также внимание, что состояния, соответствующие высокому угловому моменту относительно оси z , являются состояниями, узлы которых пересекают экватор: это говорит о высокой кинетической энергии, возникающей за счет движения по экватору, поскольку кривизна волновой функции наибольшая в этом направлении.

Квантование пространства. Мы указали, что m_l ограничивается $2l+1$ дискретными значениями $l, l-1, \dots, -l$ для любой величины l . Это означает, что компонента углового момента относительно оси z

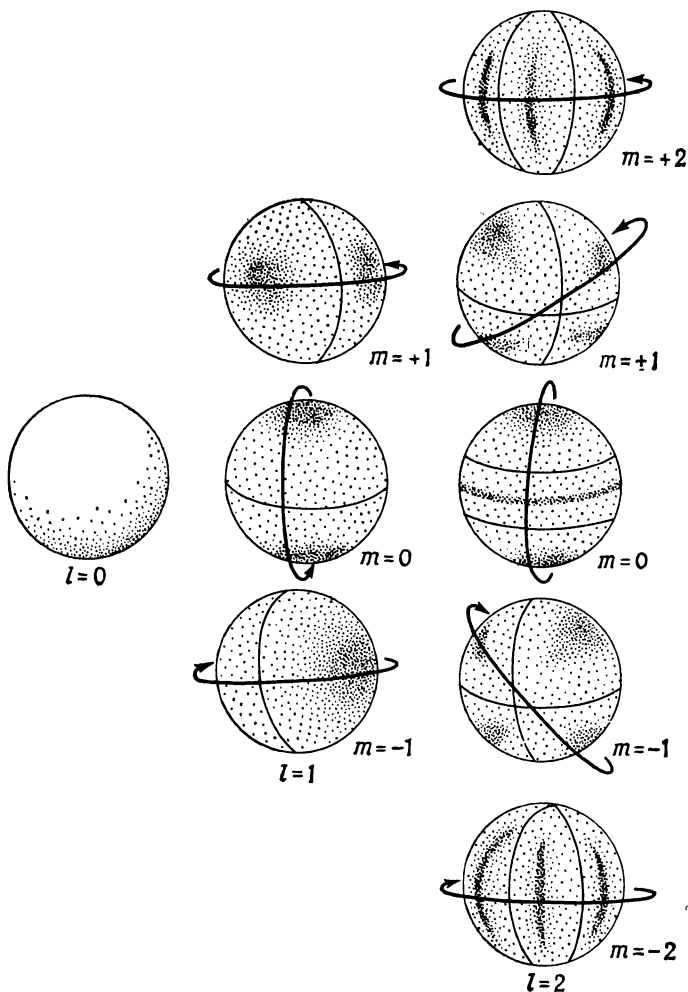


Рис. 13.19. Изображения волновых функций для частицы на поверхности сферы.

может принимать лишь $2l+1$ значений. Если угловой момент частицы изображается с помощью вектора, длина которого пропорциональна величине углового момента, перпендикулярного плоскости вращения (рис. 13.20), то компонента z вектора будет иметь величину, пропорциональную $m\hbar$. Отсюда следует, что ориентация плоскости вращения может принимать только дискретные значения, как это показано на рис. 13.20 для $l=2$. Замечательный смысл этого результата состоит в том, что для вращающегося тела квантована даже *ориентация в пространстве*.

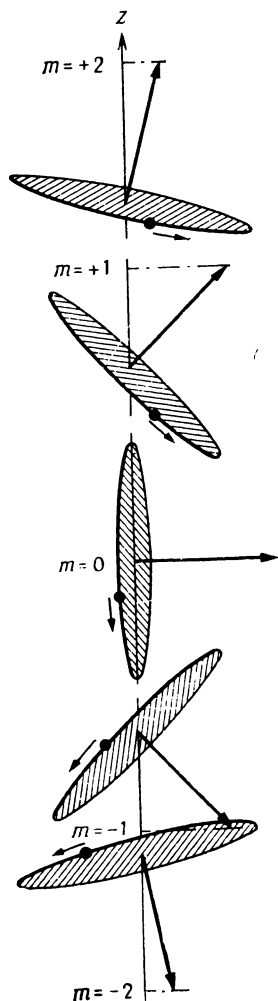


Рис. 13.20. Разрешенные ориентации углового момента в случае $l=2$.

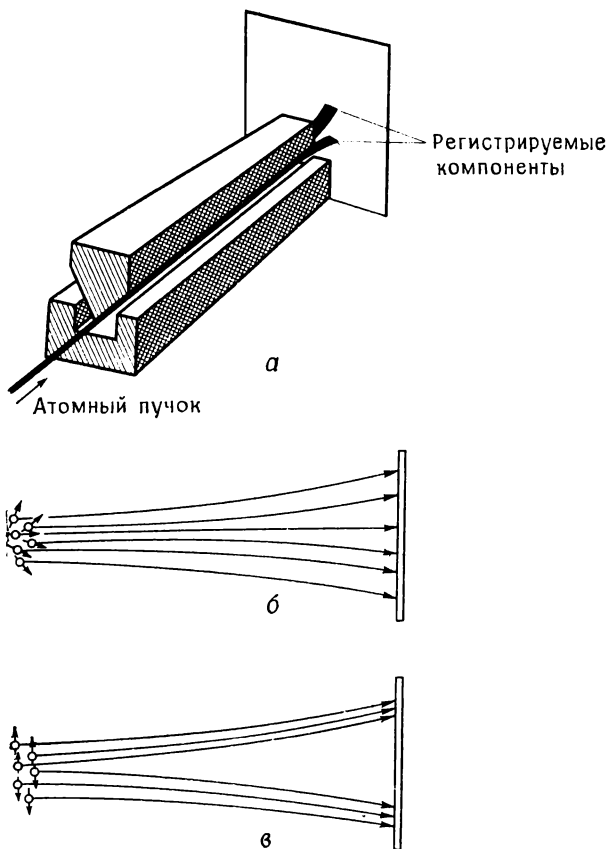


Рис. 13.21. *a* — экспериментальная установка Штерна — Герлаха; *б* — результат, ожидаемый из классических соображений; *в* — прогноз квантовой теории.

Этот поразительный результат, который означает, что вращающееся тело не имеет права принимать произвольную ориентацию по отношению к некоторой выбранной оси, носит название *квантования пространства*. Он подтверждается экспериментом, впервые осуществленным Штерном и Герлахом в 1921 г. Они пропускали пучок атомов серебра между полюсами неоднородного магнита (рис. 13.21, *a*). Идея эксперимента состояла в том, что вращающе-

еся заряженное тело создает магнитное поле, которое может взаимодействовать с приложенным полем. В классической теории, поскольку ориентация углового момента не квантована, ожидаются все возможные ориентации атомных магнитных моментов, и влияние неоднородного поля должно заставлять атомы двигаться в направлении, которое зависит от их ориентации. Так как в классической физике все ориентации являются разрешенными, то в рамках этой теории следует ожидать, что результатом эксперимента Штерна—Герлаха будет появление широкой полосы атомов на выходе магнита (рис. 13.21, б). В соответствии с квантовой теорией, поскольку электронный угловой момент может принимать только дискретные ориентации, атомный магнитный момент, к которому приводит угловой момент, может также принимать только дискретные ориентации. Таким образом, следует ожидать появления ряда линий, а не непрерывной полосы (рис. 13.21, в).

В своем первом эксперименте Штерн и Герлах подтвердили прогноз классической теории. Тем не менее эксперимент технически был труден, так как атомы в пучке сталкивались друг с другом, рассеивались и делали результат неясным. При повторении эксперимента использовался пучок очень низкой интенсивности для того, чтобы свести к минимуму мешающий эффект столкновений, и после экспозиции регистрирующей пластинки в течение многих часов был в конце концов получен квантовый результат в виде набора размытых, но определенно дискретных полос.

Спин. Используя в качестве снарядов атомы серебра, Штерн и Герлах наблюдали *две* полосы. Это, по-видимому, противоречит одному из квантовых прогнозов, поскольку угловой момент l приводит к $2l+1$ ориентациям, которых будет две лишь в том случае, если $l=1/2$, а это противоречит тому, что l должно быть целым числом. Для разрешения этого конфликта было предположено, что угловой момент, наблюдаемый в случае атомов серебра, обусловлен не движением электрона вокруг ядра, его *орбитальным угловым моментом*, а может быть приписан угловому моменту электрона, вращающегося вокруг собственной оси, *спиновому угловому моменту*. Волновая функция для вращения электрона в одной точке пространства удовлетворяет не тем же самым граничным условиям, что и для частицы, мигрирующей по поверхности сферы, и поэтому значения l могут иметь другие ограничения по величине. Для того чтобы отличить этот спиновый угловой момент от орбитального углового момента, мы используем для обозначения квантового числа спинового углового момента символ s (вместо l), а для проекции на ось z —символ m_s . Величина спина равна $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$, а проекция $m_s\hbar$ ограничивается $2s+1$ значениями $m_s=s, s-1, \dots, -s$.

Детальный анализ спина частицы носит достаточно утонченный характер, но результаты просты: для электрона возможно лишь

одно значение s , и это $s = 1/2$, что соответствует угловому моменту с величиной $\left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right]^{1/2} \hbar$. Этот спиновый угловой момент является собственным свойством электрона, подобным его массе или заряду, и каждый электрон имеет в точности один и тот же спиновый угловой момент. Спин электрона не может ни увеличиваться, ни уменьшаться, как его масса или заряд: это фиксированное свойство, характеристика частицы. Различные электроны могут иметь спиновые угловые моменты, ориентированные в различных направлениях, и величина углового момента относительно оси z составляет $m_s \hbar$, где m_s равно либо $+1/2$, либо $-1/2$, что представляет собой два различных направления спина (рис. 13.22).

Это описание свойств электрона подтверждается результатом эксперимента Штерна — Герлаха применительно к атомам серебра, если предположить, что каждый атом обладает угловым моментом, который может быть приписан электрону, имеющему спиновое, но не орбитальное движение. Причина, по которой атомы ведут себя таким образом, будет рассмотрена в следующей главе.

Различные элементарные частицы имеют разные, но характерные величины спинового углового момента. Например, и протон и нейтрон обладают спиновым квантовым числом $1/2$, и поэтому электроны, протоны и нейтроны — все имеют одну и ту же неизменную величину спинового момента. Поскольку массы протона и нейтрона намного превышают массу электрона, одинаковый их момент в классическом описании означает, что они вращаются значительно медленнее электрона. Некоторые элементарные частицы обладают спиновым квантовым числом 1, а это означает, что они имеют неизменный спиновый угловой момент $2^{1/2} \hbar$. Такой спин имеют некоторые типы мезонов, но для наших задач наиболее важной частицей с единичным спиновым квантовым числом явля-

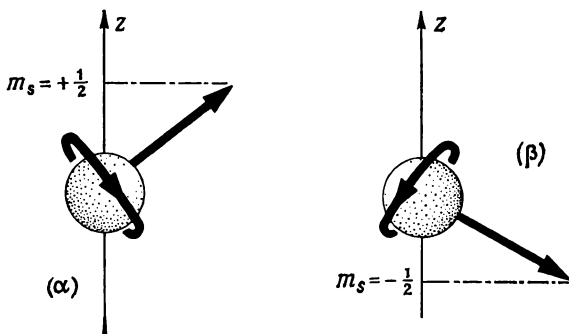


Рис. 13.22. Разрешенные состояния электронного спина.

ется фотон. Значение углового момента фотона станет ясным при обсуждении спектров.

Свойства углового момента представлены в подразд. 13.6.А.

13.6.А. Угловой момент. Квантовые числа для *величины* углового момента записываются как l для орбитального углового момента ($l=0, 1, 2, \dots$), как s для спинового углового момента ($s=1/2$ для электрона), а вообще как j . Эти квантовые числа всегда *не отрицательны*. Величина углового момента связана с квантовым числом выражением $[j(j+1)]^{1/2}\hbar$.

Квантовые числа, обозначающие *ориентацию* углового момента, записываются как m_l для орбитального момента, как m_s для спинового момента и вообще как m_j . Проекция углового момента на ось z (произвольно выбранная ось) ограничивается $2j+1$ значениями $m_j\hbar$ с $m_j=j, j-1, j-2, \dots, -j$. Отметим, что m_j (которое означает m_l , или m_s , или другой тип углового момента) может принимать либо положительные, либо отрицательные значения: если j — целое число, то и m_j — целое число; если j — полуцелое число, то и m_j — полуцелое число.

При наличии нескольких источников углового момента полный угловой момент обозначается соответствующей заглавной буквой. Таким образом, L обозначает полный орбитальный угловой момент, S — полный спиновый угловой момент и J — полный угловой момент некоторого общего вида. Буква j также используется для обозначения комбинации орбитального и спинового моментов единичного электрона, а J — углового момента вращающейся молекулы.

Разрешенные значения полного углового момента даются *рядом Клебша — Гордана*. Если индивидуальный угловой момент имеет квантовые числа j_1, m_{j_1} и j_2, m_{j_2} , то квантовые числа для комбинированной системы ограничиваются величинами

$$J = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2|$$

и

$$M_J = m_{j_1} + m_{j_2}.$$

Векторная модель. В ходе предыдущего обсуждения мы обращались к величине углового момента и его z -компоненте, но ничего не было сказано об x - и y -компонентах. Причина этого упущения заключается в том, что квантовая теория требует, чтобы эти компоненты были неопределенны, если известна z -компонента. Это следует из принципа неопределенности, поскольку, если бы x -, y - и z -компоненты были известны, ориентация была бы определенной в той же степени, что и угловой момент частицы (рис. 13.23, а), но

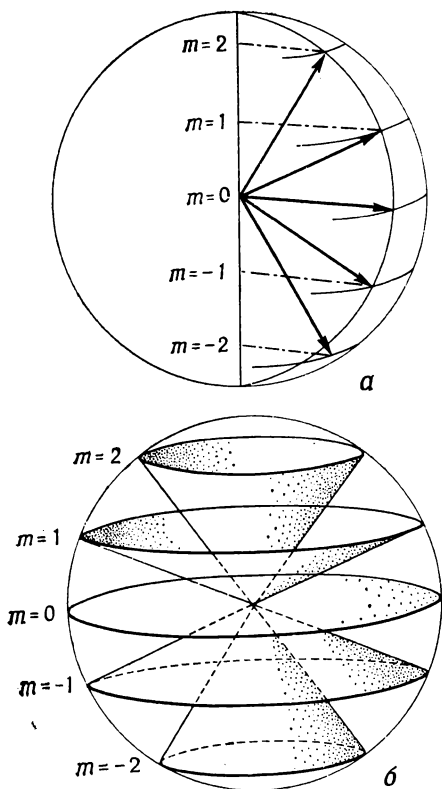


Рис. 13.23. Построение векторной модели углового момента. Принцип неопределенности не разрешает такую полную спецификацию, как на рисунке *a*, и мы должны принять, что векторы лежат в неопределенных положениях, как конусы, изображенные на рисунке *б*.

это запрещено принципом неопределенности. Если J_z известен, то невозможно сказать что-либо относительно величин J_x и J_y . Отсюда следует, что рис. 13.23, *a* дает неверное представление об информации, известной для этой системы, поскольку на рисунке предполагаются определенные значения для J_x и J_y ; в картине такой ситуации должна предполагаться неопределенность J_x и J_y .

На рис. 13.23, *б* приводится картина векторной модели углового момента. Конусы изображают возможные, но неопределенные x - и y -ориентации углового момента: данный конус имеет определенную проекцию на ось z , но другие его проекции неопределенны. Острие вектора, изображающего угловой момент, может рассматриваться как лежащее в любой точке основания конуса.

Диапазон положений вектора на поверхности конуса иногда носит название *прецессии*. Это название, однако, используется в классической физике для описания явления движения острия вектора по окружности вокруг конуса. На данном этапе нашего обсуждения это выражение не нужно использовать; конус следует просто рассматривать как изображение диапазона возможных, но неизвестных ориентаций вектора углового момента.

В векторной модели данная амплитуда углового момента изображается конусом соответствующего размера. Например, если квантовое число углового момента есть j (где j — это l или s), то величина момента равна $[j(j+1)]^{1/2}\hbar$, а образующая конуса имеет длину $[j(j+1)]^{1/2}$ единиц. Ориентация движения обозначается изображением конуса таким образом, чтобы его основание пере-

секало ось z на расстоянии m_j единиц. Например, в случае $j=2$ разрешены пять конусов, как это показано на рис. 13.23, б.

13.6.Б. Уравнение Шредингера. Для *одномерных* задач

$$(-\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V(x)\psi = E\psi, \quad \psi = \psi(x)$$

или

$$(d^2\psi/dx^2) + (2m/\hbar^2)[E - V(x)]\psi = 0.$$

В этих выражениях $\psi(x)$ — потенциальная энергия частицы. Например, для свободной частицы $\psi(x)=0$ (или некоторой константе), а для гармонического осциллятора $\psi(x) = \frac{1}{2}kx^2$.

Для *трехмерных* задач

$$(-\hbar^2/2m)\nabla^2\psi + V(x, y, z)\psi = E\psi, \quad \psi = \psi(x, y, z) = \psi(\mathbf{r}),$$

где ∇^2 читается как «набла в квадрате» и обозначает

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2).$$

Это уравнение можно также встретить в виде

$$\nabla^2\psi + (2m/\hbar^2)[E - V(\mathbf{r})]\psi = 0.$$

Для систем со сферической симметрией более приемлемо рассматривать ψ как функцию в полярных координатах r, θ, ϕ . Тогда ∇^2 принимает вид

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial r^2) + (2/r)(\partial/\partial r) + (1/r^2)\Lambda^2,$$

где

$$\Lambda^2 = (1/\sin\theta)^2(\partial^2/\partial\phi^2) + (\cos\theta/\sin\theta)(\partial/\partial\theta) + (\partial^2/\partial\theta^2).$$

В *общем случае* уравнение Шредингера записывается как

$$H\psi = E\psi,$$

где H — оператор Гамильтона системы:

$$H = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r}).$$

Если система меняется во времени, то подходящей формой уравнения Шредингера является

$$H\psi = i\hbar(\partial\psi/\partial t).$$

13.7. Некоторые математические аспекты квантовой теории

Различные формы представления уравнения Шредингера собраны в подразд. 13.6.Б. Основной характеристикой любой системы является волновая функция ψ , и вся информация о свойствах

системы заложена в ней. Для того чтобы извлечь эту информацию, мы выведем параметр, называемый *ожидаемой величиной* для интересующего нас свойства.

Процедуру можно проиллюстрировать следующим образом. Предположим, мы хотим знать среднее положение частицы на оси x . Поскольку вероятность нахождения частицы в области dx в точке x равна $\psi^*(x)\psi(x)dx$, средняя величина $\langle x \rangle$ имеет вклад x , взвешенный с помощью этого фактора. Средняя величина есть сумма (интеграл) всех положений, взвешенных соответствующим образом:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi^*(x) \psi(x) dx.$$

Удобно записать это в более симметричной форме:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx, \quad (13.7.1)$$

которая называется *ожидаемой величиной* x -компоненты положения. Трехмерный аналог, среднее положение в трехмерном пространстве, выражается как

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) d\tau; \quad (13.7.2)$$

$\langle \mathbf{r} \rangle$ интерпретируется следующим образом: при большом числе измерений положения частицы можно получить набор результатов, и его средним является $\langle \mathbf{r} \rangle$.

Пример (вопрос 19). Рассчитайте среднее расстояние между электроном и ядром в основном состоянии атома водорода.

Метод. Среднее расстояние — это ожидаемая величина r . Волновой функцией является $(1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r/a_0)$. Вспомним, что $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$.

$$\begin{aligned} \text{Ответ. } \langle r \rangle &= \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} dr r^2 [r (1/\pi a_0^3) \exp(-2r/a_0)] = \\ &= [2] [2\pi] [1/\pi a_0^3] \int_0^{\infty} dr [r^3 \exp(-2r/a_0)] = [4/a_0^3] \cdot 6 (a_0/2)^4 = \left(\frac{3}{2}\right) a_0 = 79 \text{ пм.} \end{aligned}$$

Комментарий. Этот результат следует интерпретировать следующим образом. Если расстояние до электрона определяется в серии экспериментов, то будет получен ряд результатов с различными весами (частотами появления): средним большого числа наблюдений будет 79 пм.

Ожидаемые величины других наблюдаемых параметров — энергии, момента и т. д. — можно рассчитать тем же путем. Например,

поскольку уравнение Шредингера для одномерной задачи имеет вид

$$-(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2)\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (13.7.3)$$

умножение на $\psi^*(x)$ и интегрирование по всему пространству дают

$$-(\hbar^2/2m) \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (d^2/dx^2) \psi dx + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* V \psi dx = E \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = E.$$

Два интеграла в правой части имеют вид ожидаемых величин, и, записав

$$H = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + V(x), \quad (13.7.4)$$

мы находим

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H \psi dx = \langle H \rangle. \quad (13.7.5)$$

Следовательно, *энергия есть ожидаемая величина параметра H* . Этот H играет весьма специфическую роль в квантовой механике и носит название *гамильтониана* или *оператора Гамильтона* системы. Название «гамильтониан» отражает вклад, внесенный Гамильтоном в формулировку механики в XIX столетии (этот формализм, как оказалось, идеально подходит для квантовой теории). Термин «оператор» отражает появление производных при определении H : оператор d^2/dx^2 действует на функцию ψ и дает в результате вторую производную $d^2\psi/dx^2$. (Отметим, что x , если он появляется в H , также может рассматриваться как оператор «умножения на x ».)

Операторы занимают центральное место в квантовой теории. Это видно из следующего. Энергия системы может быть разделена на две части, одна из которых соответствует кинетической энергии, а другая — потенциальной. Ожидаемая величина может быть разделена тем же самым путем, и для одного измерения мы запишем $E = T + V = \langle H \rangle = \langle (-\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) \rangle + \langle V(x) \rangle$.

Это выражение означает, что для расчета средней кинетической энергии системы необходимо рассчитать ожидаемую величину оператора $(-\hbar^2/2m)(d^2/dx^2)$. Оно показывает, что *оператор, соответствующий кинетической энергии*, есть $(-\hbar^2/2m)(d^2/dx^2)$. Записываем уравнение

$$T_{\text{оп}} = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2). \quad (13.7.6)$$

Для трех измерений оно превращается в

$$T_{\text{оп}} = -(\hbar^2/2m)[(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)] = -(\hbar^2/2m)\nabla^2, \quad (13.7.7)$$

где ∇^2 — условное обозначение суммы трех производных второго порядка. Эти выражения для T представляют собой основу для сделанных на стр. 434 выводов относительно кривизны и кинетической энергии.

Пример (вопросы 19 и 20). Какова средняя кинетическая энергия гармонического осциллятора в его основном состоянии?

Метод. Рассчитаем ожидаемую величину оператора кинетической энергии [уравнение (13.7.6)], используя волновую функцию, приведенную в табл. 13.1. Необходимы два стандартных интеграла.

Ответ. Из уравнения (13.7.6)

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0(x) T_{\text{оп}} \Psi_0(x) dx = \\ &= (\alpha/\pi^{1/2}) \int_{-\infty}^{\infty} [e^{-(\alpha^2 x^2)/2} (-\hbar^2/2m) (d^2/dx^2) e^{-(\alpha^2 x^2)/2}] dx = \\ &= (-\alpha \hbar^2/2m \pi^{1/2}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha^2 x^2)/2} (-\alpha^2 e^{-(\alpha^2 x^2)/2} + \alpha^4 x^2 e^{-(\alpha^2 x^2)/2}) dx = \\ &= (-\alpha \hbar^2/2m \pi^{1/2}) \left[-\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx + \alpha^4 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx \right] = \\ &= (-\alpha \hbar^2/2m \pi^{1/2}) \left[-(\pi \alpha^2)^{1/2} + \frac{1}{2} (\pi \alpha^2)^{1/2} \right] = \frac{1}{4} \alpha^2 \hbar^2/m = \frac{1}{4} \hbar \omega. \end{aligned}$$

Комментарий. Мы видим, что средняя кинетическая энергия равна половине энергии нулевого уровня; таким образом, в данном случае $\langle T \rangle = \langle V \rangle$. Это справедливо для всех состояний гармонического осциллятора (т. е. $\langle T \rangle = \langle V \rangle$), и этот факт является особым случаем *вириальной теоремы*. Она утверждает, что если потенциальная энергия имеет вид $V \sim x^s$, то $\langle T \rangle = \frac{1}{2} s \langle V \rangle$. В атоме водорода, например, $V \sim 1/r$, поэтому $s = -1$ и $\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$.

Из классической теории мы знаем, что T можно выразить в виде $(1/2m)p^2$. Отсюда можно также найти *оператор, соответствующий линейному моменту*. Например, записывая *классическое выражение*

$$T = (1/2m) p^2$$

и полагая затем

$$p_{\text{оп},x} = (\hbar/i) \frac{d}{dx}, \quad (13.7.8)$$

мы получаем

$$\text{квантовое выражение: } T_{\text{оп}} = (1/2m) p_{\text{оп},x}^2 = -(\hbar^2/2m) d^2/dx^2,$$

которое согласуется с ранее проведенным анализом [уравнение (13.7.6)].

Теперь мы в состоянии посмотреть, как рассчитать средний момент любой системы. Средний момент частицы, описываемой волновой функцией ψ , представляет собой ожидаемую величину оператора момента. Для одного измерения это означает

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) p_{\text{оп},x} \psi(x) dx. \quad (13.7.9)$$

Аналогично можно найти y - и z -компоненты.

Введя гамильтониан для данной системы, можно записать уравнение Шредингера в очень сжатом виде. Сравнивая уравнения (13.7.3) и (13.7.4), мы видим, что уравнение Шредингера имеет форму

$$H\psi = E\psi. \quad (13.7.10)$$

Такое уравнение, где оператор (H) действует на волновую функцию (ψ) и дает число (E), умноженное на исходную функцию, называется *уравнением собственных значений* (eigenvalue equation). Осознав, что уравнение Шредингера имеет такой вид, можно ввести разные наименования для E и ψ : E также называют *собственным значением* (eigenvalue) *энергии*, а ψ — *собственной функцией* (eigenfunction) или *собственным состоянием* (eigenstate) системы. Все эти термины исходят из *eigen*, что по-немецки значит «характеристический».

Это развитие квантовой теории, обсуждение свойств через ожидаемые величины соответствующим образом выбранных операторов, служит основой формальной теории. Все выводы квантовой теории могут быть получены путем изучения свойств операторов, представляющих различные наблюдаемые характеристики. В частности, можно получить принцип неопределенности Гейзенберга, таким же образом можно выразить путь изменения системы во времени в общем и эффективном виде.

Литература

- Hoffman B., The strange story of the quantum, Dover, New York, 1959.
 Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1977.
 Heisenberg W., The physical principles of the quantum theory, Dover, New York, 1930.
 Фейнман Р., Лейтон Р. и др. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 1—9. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965—1967.

- Atkins P. W., *Molecular quantum mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
 Pauling L., Wilson E. B., *Introduction to quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1935.
 Slater J. C., *Quantum theory of matter*, McGraw-Hill, New York, 1968.
 Schiff L. I., *Quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
 Messiah A., *Quantum mechanics*, Wiley, New York, 1961.
 Dirac P. A. M., *The principles of quantum mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1958.
 Harmony M. D., *Quantum mechanical tunnelling in chemistry*; Chem. Soc. Rev., 1, 211 (1972).
 Jammer M., *The conceptual development of quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1966.

Задачи

13.1. Одной из ключевых идей квантовой теории является концепция фотона. Первые несколько задач дают некоторую практику в обращении с его свойствами. Прежде всего мы определим энергию, которую несут фотоны, имеющие различные длины волн. Рассчитайте энергию фотона и энергию моля фотонов, если их длина волны равна: а) 600 нм (красный), б) 550 нм (желтый), в) 400 нм (голубой), г) 200 нм (ультрафиолетовый), д) 150 пм (рентгеновские лучи) и е) 1 см (микроволны).

13.2. Каковы моменты фотонов в предыдущей задаче? С какой скоростью будет двигаться покоящийся атом водорода, если фотон столкнется с ним и будет поглощен?

13.3. Светляк массой 5 г испускает красный свет (650 нм) с мощностью 0,1 Вт. Насколько возрастет его скорость через 10 лет, если он находится в вакууме (и предположительно может там жить)?

13.4. Натриевая лампа испускает желтый свет (550 нм). Сколько фотонов она испускает за секунду, если ее мощность составляет: а) 1 Вт и б) 100 Вт?

13.5. Распределение Планка [уравнение (13.2.2)] дает энергию в диапазоне длин волн $d\lambda$ при длине волны λ . Оцените энергию, заключенную в интервале между 650 и 655 нм (рассматривая диапазон $\Delta\lambda$ как бесконечно малый), испускаемую нагретым телом, если его температура равна: а) 25°C и б) 3000°C.

13.6. Один из способов получения величины постоянной Планка h состоит в согласовании распределения Планка с измеряемой энергией излучения, испускаемой нагретым черным телом. Менее точно, но проще вывести выражение для длины волны, соответствующей максимуму излучения, и согласовать его с экспериментом. Выведите выражение $\lambda_{\max}T = \text{const}$ для диапазона коротких длин волн и найдите выражение для постоянной через h , c и k .

13.7. Длина волны максимума излучения из булавочного отверстия в нагретой электричеством емкости была определена для ряда температур. Из приведенных ниже результатов определите величину постоянной Планка.

$t, ^\circ\text{C}$	1000	1500	2000	2500	3000	3500
$\lambda_{\max}, \text{нм}$	2180	1600	1240	1035	878	763

13.8. Максимум энергии излучения Солнца находится приблизительно при 480 нм. Какова температура на его поверхности, если рассматривать его в виде излучателя — черного тела?

13.9. Теория теплоемкостей Эйнштейна приводит к выражению (13.2.3). Эйнштейновская частота для меди составляет $7,1 \cdot 10^{12}$ Гц. Какова молярная теплоемкость при а) 200 К, б) 298 К, в) 700 К? Каковы классические величины для этих температур?

13.10. Эйнштейновская частота часто выражается через эквивалентную температуру θ_E . Если эквивалентная температура значительно ниже истинной темпера-

туры, то теплоемкость по существу является классической величиной. Какой температуре соответствует $7,1 \cdot 10^{12}$ Гц?

13.11. Основным уравнением для фотоэлектрического эффекта является уравнение (13.2.4). Работа выхода для цезия равна 2,14 эВ. Каковы кинетическая энергия и скорость электронов, испускаемых при облучении металла светом с длиной волны: а) 700 нм и б) 300 нм?

13.12. Фотоэлектрический эффект является основой спектрального метода, носящего название *фотоэлектронной спектроскопии* (гл. 18, т. 2). Рентгеновский фотон с длиной волны 150 пм проскакивает во внутреннюю часть атома и выбивает электрон. Скорость последнего была измерена, и было установлено, что она составляет $2,14 \cdot 10^7$ м/с. Как прочно был связан электрон в атоме?

13.13. Насколько изменится длина волны излучения, если оно рассеивается на а) свободном электроне и б) свободном фотоне и регистрируется под углом 90° к начальному пути движения кванта?

13.14. Откуда следует выражение для уравнения Комптона? Оно может быть выведено довольно просто, исходя из условий сохранения энергии и линейного момента до и после столкновения фотона и частицы. Единственный сложный момент заключается в учете релятивистских эффектов, вызванных высокими скоростями движущихся объектов. Если электрон находится в покое, его энергия равна $m_e c^2$. Если он движется с линейным моментом p , его энергия составляет $\sqrt{(p^2 c^2 + m_e^2 c^4)}$. Пусть фотон с длиной волны λ_1 ударяется об электрон и рассеивается с новой длиной волны λ_2 под углом θ , а электрон, вначале покоящийся, движется с моментом p под углом ν' к направлению движения падающего на него фотона. Напишите три уравнения сохранения (энергии, момента вдоль линии сближения и момента, перпендикулярного линии сближения), исключите θ' , затем p и придите к выражению для $\delta\lambda$.

13.15. Рассчитайте величину кванта, участвующего в возбуждении: а) электронного движения с периодом 10^{-15} с, б) молекулярного колебания с периодом 10^{-14} с и в) колебания маятника с периодом 1 с. Выразите результаты в кДж/моль.

13.16. Какова длина волны де Бройля для а) массы 1 г, перемещающейся со скоростью 1 см/с, б) той же самой массы, перемещающейся со скоростью 100 км/с, в) атома гелия в полости при комнатной температуре и г) электрона, ускоренного разностью потенциалов 100 В, 1 кВ, 100 кВ?

13.17. Принцип неопределенности ограничивает наши возможности в определенных одновременно момента и положения частицы. Но почему тогда классические физики не подозревают о таких ограничениях? Рассчитайте минимальную неопределенность скорости мяча массой 500 г, о котором известно, что он находится в пределах 10^{-6} м от биты. Какова минимальная неопределенность положения пули массой 5 г, о которой известно, что она имеет скорость между 350,00001 и 350,00000 м/с?

13.18. Электрон заключен в пределах отрезка длиной порядка атомного диаметра ($\sim 0,1$ нм). Какова минимальная неопределенность его линейного момента?

13.19. Интерпретация Борна волновой функции дана в тексте. Предположим, что волновая функция имеет вид $(2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$, как для частицы в ящике длиной L . Допустим, что длина ящика равна 10 нм. Какова вероятность нахождения частицы: а) между $x=4,95$ и 5,05 нм, б) между $x=1,95$ и 2,05 нм, в) между $x=9,90$ и 10,00 нм, г) в правой части ящика и д) в центральной трети ящика?

13.20. Волновая функция для основного состояния атома водорода есть $\psi(r, \theta, \phi) = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r/a_0)$, где $a_0 = 53$ пм. Какова вероятность нахождения электрона где-нибудь внутри небольшой сферы радиусом 1,0 пм с центром в ядре? Предположим теперь, что та же самая крошечная сфера движется вокруг точки, находящейся на расстоянии 53 пм от атома: какова вероятность нахождения электрона внутри ее?

13.21. Для непосредственного использования интерпретации Борна необходимо, чтобы волновая функция была нормирована к единице. Нормируйте к единице

следующие волновые функции: а) $\sin(n\pi x/L)$ для интервала $0 \leq x \leq L$, б) c , постоянная в интервале $-L \leq x \leq L$, в) $\exp(-r/a_0)$ в трехмерном пространстве и г) $x \cdot \exp(-r/2a_0)$ в трехмерном пространстве. Для того чтобы интегрировать по всем трем измерениям, вам необходимо знать, что элемент объема составляет $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ при $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

13.22. Энергетические уровни частицы массой m в ящике длиной L выражаются с помощью уравнения (13.4.4). Допустим, что этой частицей является электрон, а ящиком — длинная сопряженная молекула. Какова разность энергий в Дж, кДж/моль, эВ и см^{-1} между уровнями: а) $n=2$ и $n=1$, б) $n=6$ и $n=5$? В обоих случаях примите, что $L=1$ нм (10 \AA).

13.23. Газовая молекула в емкости имеет квантованные уровни поступательной энергии, но как важен эффект квантования? Рассчитайте расстояние между двумя низшими энергетическими уровнями молекулы кислорода в емкости длиной 5 см. При какой величине квантового числа n энергия молекулы равна $\frac{1}{2} kT$,

если $T=300$ К? Каково расстояние того уровня от ближайшего соседа?

13.24. Запишите уравнение Шредингера для частицы массой m в трехмерной прямоугольной яме со сторонами L_x , L_y и L_z (и объемом $V=L_x L_y L_z$). Покажите, что волновая функция требует трех квантовых чисел для своего определения и что $\psi(x, y, z)$ может быть записана как произведение трех волновых функций для одномерных прямоугольных ям. Выведите выражение для энергетических уровней и приспособьте его для кубического ящика с длиной стороны L .

13.25. Волновая функция для низшего состояния гармонического осциллятора имеет вид функции Гаусса $\exp(-gx^2)$, где x — смещение от равновесного положения. Покажите, что эта функция удовлетворяет уравнению Шредингера для гармонического осциллятора, и определите g через массу m и силовую постоянную k . Какова энергия (нулевого уровня) осциллятора при такой волновой функции? Какова его минимальная энергия возбуждения?

13.26. Некоторые виды движения являются простыми гармоническими, а их энергетические уровни выражаются уравнением (13.5.2). Найдите минимальные энергии возбуждения следующих осцилляторов: а) маятника длиной 1 м в гравитационном поле; б) балансира часов; в) кварцевого кристалла часов частотой 33 кГц; г) атомных осцилляторов, которые возникают в эйнштейновской теории теплоемкости меди; д) связи между двумя атомами кислорода ($k=1177$ Н/м).

13.27. Частицы могут проникать в области, куда запрещает им проникать классическая механика. Это происходит потому, что волновая функция непрерывна на границах ящика, и поэтому она спадает в областях высокого потенциала до того, как примет нулевое значение. Возьмите волновую функцию для основного состояния гармонического осциллятора, состоящего из массы m и пружинки с силовой постоянной k . Изобразите плотность вероятности на миллиметровой и оцените с помощью графического интегрирования вероятность того, что масса будет обнаружена в областях, где для той же самой энергии это запрещено классической механикой. Возьмите массу а) протона и б) дейтрона и такую силовую постоянную, чтобы соответствовала типичной связи (500 Н/м).

13.28. Было обнаружено, что следующие молекулы поглощают излучение при указанных длинах волн (Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949), которое в виде энергии идет на возбуждение колебаний связи. Поскольку оба атома двухатомной молекулы движутся при колебаниях, в качестве массы, используемой в выражении $\omega = (k/m)^{1/2}$, нужно взять $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Найдите силовые постоянные связей в молекулах и расположите их в порядке жесткости: HCl, $2989,74$ см^{-1} ; HBr, $2649,72$ см^{-1} ; HI, $2309,5_3$ см^{-1} ; CO, $2170,21$ см^{-1} ; NO, $1904,03$ см^{-1} .

13.29. Уравнение Шредингера для частицы массой m , движущейся по окружности радиусом R , записывается в виде $-(\hbar^2/2mR^2)(\partial^2\psi/\partial\phi^2) = E\psi$, где $\psi = \psi(\phi)$. Решите это уравнение, наложив соответствующие ограничения на решение, и подтвердите, что энергия частицы ограничивается значениями, приведенными в уравнении (13.6.4).

13.30. Вращение молекулы HI можно рассматривать как вращение атома водорода на расстоянии 160 пм от покоящегося атома иода (это приближение является достаточно корректным, но для точности мы должны учесть движение обоих атомов относительно их общего центра масс). Допустим, что молекула вращается только в плоскости. Как велика энергия (в кДж/моль и см^{-1}), необходимая для того, чтобы покоящаяся молекула пришла во вращение?

13.31. Возьмите ту же самую модель молекулы HI, что и в предыдущей задаче, и предположите, что она обладает: а) нулевым угловым моментом и б) одной единицей углового момента. Используйте вид волновой функции для двух состояний, чтобы решить задачу о местоположении атома водорода.

13.32. Рассчитайте энергии первых четырех вращательных уровней молекулы HI, предполагая, что вращается в трех измерениях относительно ее центра масс. Выразите результат в кДж/моль и см^{-1} .

13.33. Трехмерная форма уравнения Шредингера, выраженная в полярных координатах, дана в подразд. 13.6.Б. Покажите, что следующие функции $\psi_{l,m}(\theta, \phi)$ для частицы на сферической поверхности удовлетворяют уравнению и что в каждом случае энергия и угловой момент частицы выражаются с помощью уравнений (13.6.6) и (13.6.7); а) $\psi_{0,0} = (1/2)\pi^{1/2}$, б) $\psi_{1,0} = (1/2)(3/\pi)^{1/2} \cos \theta$, в) $\psi_{2,-1} = (1/2)(15/2\pi)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \exp(-i\phi)$, г) $\psi_{3,3} = -(1/8)(35/\pi)^{1/2} \sin^3 \theta \exp(3i\phi)$.

13.34. Подтвердите, что $\psi_{3,3}(\theta, \phi)$ нормирована к единице. Проинтегрируйте по поверхности сферы.

13.35. Рассмотрите квантовую механику катания на велосипеде; предположите, что $\hbar = 6,6$ Дж·с вместо $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

13.36. В вращательной модели углового момента состояние с квантовыми числами l, m (или s, m_s) представляется вектором длиной $\sqrt{l(l+1)}$ единиц и z -компонентой в m единиц. Изобразите диаграммы состояний электрона с а) $s = 1/2, m = 1/2$, б) $l = 1, m = +1$ и в) $l = 2, m = 0$.

13.37. Выведите выражение для половины угла у вершины конуса прецессии через квантовые числа l, m (или s, m_s). Какова его величина для α -состояния электронного спина? Покажите, что минимальный возможный угол приближается к нулю при $l \rightarrow \infty$.

13.38. Изобразите конусы прецессии электрона с $l = 6$. В какой области сферической поверхности скорее всего можно найти электрон, если $l = 6$ и а) $m = 0$, б) $m = +6$, в) $m = -6$?

13.39. В ряде последних задач этой главы мы рассмотрим несколько более простые математические аспекты квантовой теории на уровне разд. 13.7. В качестве первого шага найдите ожидаемую величину положения частицы, которая описывается следующими волновыми функциями: а) уровни $n = 0$ и $n = 1$ частицы в прямоугольной яме длиной L ; б) ненормированная функция $\cos \phi$ для частицы на окружности радиусом R .

13.40. Большой интерес представляет собой *среднеквадратичное отклонение* частицы от ее среднего положения. Оно определяется как $\delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ и указывает на ширину распределения частицы. Рассчитайте величины δx и $\delta \phi$ для состояний, указанных в предыдущей задаче.

13.41. Распределение гармонически осциллирующей частицы растягивается по большему диапазону смещений по мере роста ее энергии возбуждения (точно так же, как увеличивается размах маятника с ростом амплитуды). Рассчитайте среднее и среднеквадратичное отклонения частицы в состояниях $n = 0, n = 1$ и $n = 2$ гармонического осциллятора, используя волновые функции, приведенные в табл. 13.1.

13.42. Ожидаемая величина момента оценивается с помощью уравнения (13.7.9). Каков средний момент частицы, описываемой следующими волновыми функциями: а) $\exp(ikx)$, б) $\exp(-k|x|)$, в) $\cos kx$, г) $\exp(-\alpha x^2)$?

13.43. Какие из следующих функций являются собственными функциями оператора d/dx : а) $\exp(ikx)$, б) $\cos kx$, в) k , г) kx , д) $\exp(-\alpha x^2)$? Приведите собственные значения там, где это возможно.

13.44. Какие из функций предыдущей задачи являются также собственными функциями d^2/dx^2 , а какие — только собственными функциями d^2/dx^2 ? Приведите собственные значения там, где это возможно.

13.45. Коммутатор двух операторов $A_{\text{оп}}$ и $B_{\text{оп}}$ записывается как $[A_{\text{оп}}, B_{\text{оп}}]$ и определяется как разность $A_{\text{оп}}B_{\text{оп}} - B_{\text{оп}}A_{\text{оп}}$. Его можно рассчитать, взяв некоторую удобную функцию ψ и вычислив как $A_{\text{оп}}B_{\text{оп}}\psi$, так и $B_{\text{оп}}A_{\text{оп}}\psi$ и найдя разность в виде $C_{\text{оп}}\psi$. Тогда $C_{\text{оп}}$ идентифицируется как коммутатор $[A_{\text{оп}}, B_{\text{оп}}]$.

Довольно часто $C_{\text{оп}}$ имеет вид простого числового множителя. Исключительно важным коммутатором является оператор для компонент момента и компонент положения.

Найдите $[x_{\text{оп}}, y_{\text{оп}}]$, $[x_{\text{оп}}, x_{\text{оп}}]$, $[p_{x,\text{оп}}, p_{y,\text{оп}}]$, $[x_{\text{оп}}, p_{x,\text{оп}}]$ и $[x_{\text{оп}}, p_{y,\text{оп}}]$.

13.46. Одной из причин, почему так важен коммутатор, является то, что он дает нам возможность с первого взгляда идентифицировать переменные, которые ограничиваются принципом неопределенности. Таким образом, если $A_{\text{оп}}$ и $B_{\text{оп}}$ имеют ненулевой коммутатор, переменные A и B не могут быть, как правило, определены одновременно. Можно ли одновременно определить p_x и x ? А p_x и y ?

Могут ли быть определены одновременно три компоненты положения?

13.47. Другим важным коммутатором является оператор для компонент углового момента.

Из классической теории известно, что $l_x = yp_z - zp_y$, $l_z = xp_y - yp_x$, $l_y = zp_x - xp_z$; запишите соответствующие операторы. Покажите, что $[l_{x,\text{оп}}, l_{y,\text{оп}}] = i\hbar z_{,\text{оп}}$. Можно ли l_x и l_y в общем случае определить одновременно? Это ограничение, которое содержится в векторной модели углового момента. Почему?

14 Атомная структура и атомные спектры

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Описать основные характеристики *спектра атомарного водорода* (стр. 474).
2. Сформулировать зависимость *энергетических уровней* атома водорода от *главного квантового числа* (стр. 476).
3. Описать форму и смысл *атомных орбиталей* атома водорода (стр. 477).
4. Определить *функцию радиального распределения* (стр. 483).
5. Используя *условие частот Бора* и *правила отбора*, предсказать вид спектра атома водорода (стр. 484).
6. Сформулировать *ауфбау-принцип* (стр. 486) и *принцип исключения Паули* (стр. 486) и использовать их для объяснения структуры многоэлектронных атомов.
7. Определить *потенциал ионизации* атома и объяснить, как он меняется в периодической таблице (стр. 489).
8. Описать метод расчета структуры атомов в приближении *самосогласованного поля* (стр. 491).
9. Описать *спин-орбитальное взаимодействие* (стр. 493) и показать, как оно обуславливает *тонкую структуру* спектра (стр. 496).
10. Записать *ряд Клебша — Гордана* для сложения угловых моментов [уравнение (14.3.1)].
11. Описать принцип выбора *обозначений термов* (стр. 497).
12. Описать *взаимодействие Рассела — Саундерса* и *jj-взаимодействие* и сформулировать *правила отбора* для многоэлектронных атомов (стр. 498).
13. Описать *нормальный* и *аномальный эффекты Зеемана* (стр. 500—502).

Введение

Элементы квантовомеханического описания основных видов движения были даны в предыдущей главе. В этой главе мы рассмотрим их применение к атомам. Экспериментальная информация, которой мы располагаем, получена из атомных спектров. Мы должны уметь интерпретировать эту спектральную информацию

и связать ее с энергиями электронов в атомах. Сведения об атомных энергетических уровнях имеют главное значение при рациональном объяснении структуры и реакций молекул, поэтому те данные, которые мы будем рассматривать, широко применяются в химии.

14.1. Структура и спектр атомарного водорода

При электрическом разряде в водороде его молекулы диссоциируют, а атомы испускают свет с серией частот (рис. 14.1). Первый важный вклад в объяснение этого наблюдения сделал Бальмер, который указал, что длина волны в видимой области (ряд линий, называемых *серией Бальмера*) удовлетворяет выражению

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots,$$

где R — постоянная, называемая *постоянной Ридберга* и имеющая величину $109\,677 \text{ см}^{-1}$, или $3,2898 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. Когда были обнаружены линии в ультрафиолетовой (*серия Лаймана*) и инфракрасной (*серия Пашена*) областях, замечено, что все они удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (14.1.1)$$

с $n=1$ (Лайман), $n_1=2$ (Бальмер), $n_1=3$ (Пашен) и $n_2=n_1+1$, n_1+2 , ... Форма этого выражения определенно указывала, что величина, обратная длине волны ($\nu=c/\lambda$, частота) каждой линии в спектре, может быть записана как разность двух термов, каждый из которых имеет вид R/n^2 . Это утверждение составляет *комбинационный принцип Ритца*: положение любой спектральной линии (для любого атома) может быть выражено как разность двух термов. Два терма T_1 и T_2 комбинируют, чтобы дать спектральную линию при длине волны, определяемой как

$$\frac{1}{\lambda} = T_2 - T_1.$$

Следует рассмотреть три момента. Во-первых, надо показать, почему термы в случае атома водорода имеют вид R/n^2 ; во-вторых, рассчитать величину R и, в-третьих, объяснить, почему не все комбинации термов проявляются в спектре. Первые две проблемы связаны со знанием разрешенных энергетических уровней атома водорода, и мы их теперь рассмотрим. Последняя проблема обсуждается на стр. 484.

Структура атома водорода. Расчет энергетических уровней атома водорода связан с решением соответствующего уравнения Шредингера. Атом трехмерен, поэтому вид уравнения должен говорить

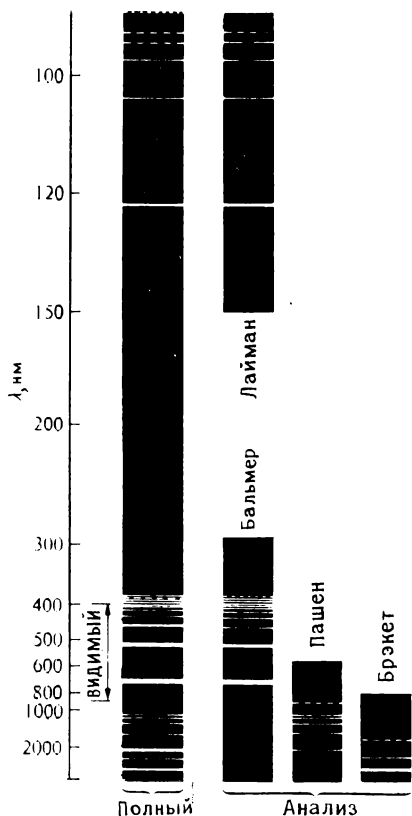
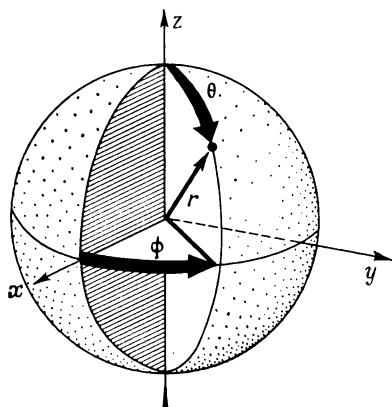


Рис. 14.1. Спектр атомарного водорода.

Рис. 14.2. Сферические полярные координаты: r — радиус, θ — широта от полюса, ϕ — азимут.

о кинетической энергии во всех трех измерениях; таким образом, мы должны включить $(-\hbar^2/2m)(d^2/dq^2)$ с $q=x, y$ и z . Потенциальная энергия электрона с зарядом $-e$ вблизи протона с зарядом e определяется с помощью кулоновского выражения $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Следовательно, уравнение имеет вид

$$(-\hbar^2/2m) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi.$$

Три производные второго порядка обычно объединяются символом ∇^2 , введенным в предыдущей главе, поэтому нам необходимо решить уравнение

$$(-\hbar^2/2m) \nabla^2 \psi - (e^2/4\pi\epsilon_0 r) \psi = E\psi. \quad (14.1.2)$$

Волновая функция зависит от координат электрона, и, поскольку атом имеет сферическую симметрию, лучше использовать сферические координаты r, θ, ϕ (рис. 14.2), а не координаты x, y, z .

Решая уравнение (14.1.2) и налагая граничные условия, которые вытекают из интерпретации Борна (стр. 435), приходим к следующим выводам. Возникают три квантовых числа: два обусловлены сферической симметрией задачи и просто являются квантовыми числами l и m_l углового момента частицы, которая может свободно вращаться в трех измерениях; третье, n , вызвано тем, что электрон может менять свое расстояние от атома. Таким образом, волновые функции обозначаются как ψ_{nlm_l} , и допустимыми значениями квантовых чисел, которые вытекают из граничных условий, являются

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l. \end{aligned} \quad (14.1.3)$$

Можно ожидать, что энергии будут зависеть от всех трех квантовых чисел или, по крайней мере, от первых двух, но особенность атома водорода в том, что энергия зависит только от n . По этой причине n называется *главным квантовым числом*. Разрешенными энергиями являются

$$E_n = - \left(\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2}, \quad (14.1.4)$$

которые имеют вид R/n^2 , где R — постоянная.

Спектр атомарного водорода можно теперь объяснить, предположив, что, как только электрон переходит из состояния с главным квантовым числом n_2 (и энергией R/n_2^2) в состояние с квантовым числом n_1 (и энергией R/n_1^2), он излучает эту разность энергий в виде фотона с энергией $h\nu$ и частотой ν . Согласно закону сохранения энергии, эта частота выражается как

$$h\nu = R/n_1^2 - R/n_2^2,$$

что в точности соответствует экспериментальным наблюдениям. Величина постоянной Ридберга R может быть рассчитана путем подстановки значений фундаментальных постоянных в уравнение (14.1.4), и, если это сделать, получается почти точное совпадение с экспериментом.

Пример. Рассчитайте величину постоянной Ридберга для атома водорода, предскажите длины волн первых четырех переходов в серии Лаймана и найдите потенциал ионизации этого атома.

Метод. Постоянная Ридберга R_H может быть определена по уравнению (14.1.4), но чтобы увеличить точность, мы должны рассматривать массу m как приведенную массу электрона: $m = m_e m_p / (m_e + m_p)$. Для серии Лаймана положим $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, \dots$. Для потенциала ионизации I (энергии, необходимой для удаления электрона из основного состояния атома) возьмем $n_1 = 1$ и $n_2 = \infty$ (что соответствует нулевой энергии связывания).

$$\text{Ответ.} \quad R_H = me^4 / 32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 = me^4 / 8\hbar^2\epsilon_0^2.$$

$$m \text{ (кг)} = \frac{(9,110 \cdot 10^{-31}) \times (1,673 \cdot 10^{-27})}{(9,110 \cdot 10^{-31}) + (1,673 \cdot 10^{-27})} = 9,105 \cdot 10^{-31}.$$

Таким образом, используя данные в конце страницы, получим

$$R_H = \frac{(9,105 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) \times (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^4}{8 \times (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \times (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1})^2} = 2,178 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}.$$

Если необходимо выразить R_H в см^{-1} , разделим результат на hc :

$$R_H = (2,178 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}) / (6,626 \cdot 2,998 \cdot 10^{-34} \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{см}) = 1,096 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}.$$

Для серии Лаймана получим следующую таблицу:

n_2	2	3	4	5	...	∞
$[(1/1)^2 - (1/n_2)^2]$	3/4	8/9	15/16	24/25	...	1
$R_H[n_2], 10^5 \text{ см}^{-1}$	0,8820	0,9746	1,028	1,053	...	1,096
$\lambda, \text{ нм}$	121,6	102,6	97,29	95,01	...	91,21

Комментарий. Потенциал ионизации составляет $1,096 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, что соответствует 13,60 эВ. Отметим, что для ионизации основного состояния атома необходим свет очень короткой длины волны (91 нм).

Атомные орбитали. Волновые функции атома водорода имеют важное значение, поскольку они определяют распределение электрона в пространстве. Амплитуда $\psi_{nlm_l}(r)$ различна в разных местах пространства, а вероятность нахождения электрона в некоторой бесконечно малой области $d\tau$ в точке \mathbf{r} составляет $|\psi_{nlm_l}(r)|^2 d\tau$. Пространственное изменение распределения электрона может быть продемонстрировано путем указания величины $|\psi_{nlm_l}(r)|^2$ с помощью плотности штриховки на диаграмме; некоторые из полных волновых функций и вероятностей представлены на рис. 14.3. Их *радиальное* изменение изображено на рис. 14.4 и приведено в табл. 14.1. Волновые функции для электронов в атомах и молекулах носят название *орбиталей*, и в дальнейшем мы будем пользоваться этим термином.

Таблица 14.1

Орбитали атома водорода

Атомные орбитали водорода имеют вид $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$.

Радиальная зависимость R_{nl} выглядит следующим образом:

$$1s \quad R_{10}(r) = (Z/a_0)^{3/2} \exp(-\rho/2)$$

$$2s \quad R_{20}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/2\sqrt{2})(2 - \rho) \exp(-\rho/2)$$

$$2p \quad R_{21}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/2\sqrt{6}) \rho \exp(-\rho/2)$$

$$3s \quad R_{30}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{3})(6 - 6\rho + \rho^2) \exp(-\rho/2)$$

$$3p \quad R_{31}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{6})(4 - \rho)\rho \exp(-\rho/2)$$

$$3d \quad R_{32}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{30})\rho^2 \exp(-\rho/2)$$

где $\rho = 2Zr/na_0$, $a_0 = 52,92 \text{ пм}$ и Z — атомный номер

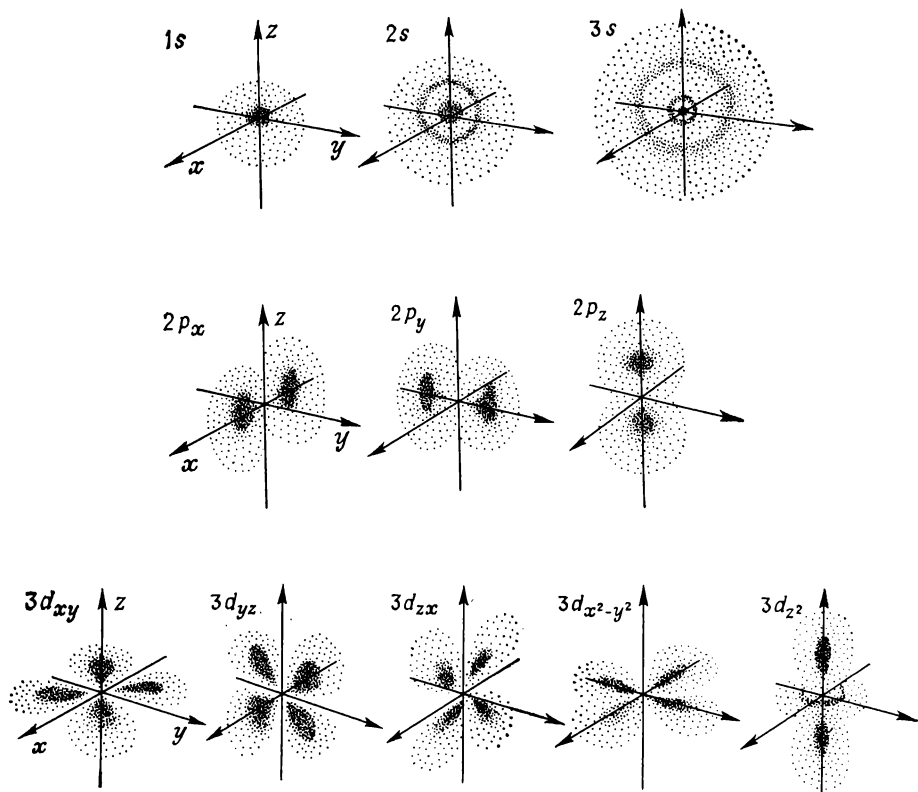


Рис. 14.3. Распределение плотности в некоторых атомных орбиталях водорода.

Орбиталь основного состояния, орбиталь, соответствующая lowest energy, очень проста: она сферически-симметрична и экспоненциально спадает по мере удаления от ядра. *Орбиталью lowest energy* ($n=1, l=0, m_l=0$) является

$$\psi = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r/a_0), \quad (14.1.5)$$

где a_0 — произведение фундаментальных постоянных, $4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, имеет размерность длины и величину 53 пм; a_0 называется *радиусом Бора*. Экспоненциальный вид этой орбитали показывает, что наиболее вероятно найти электрон у ядра (где ψ и, таким образом, ψ^2 максимальны). Это согласуется с представлением, что электрон должен стремиться к ядру, чтобы достичь положения с наименьшей потенциальной энергией. Необходимо лишь понять, почему уплотнение не является полным, и орбиталь распространяется также на области, достаточно далеко отстоящие от ядра.

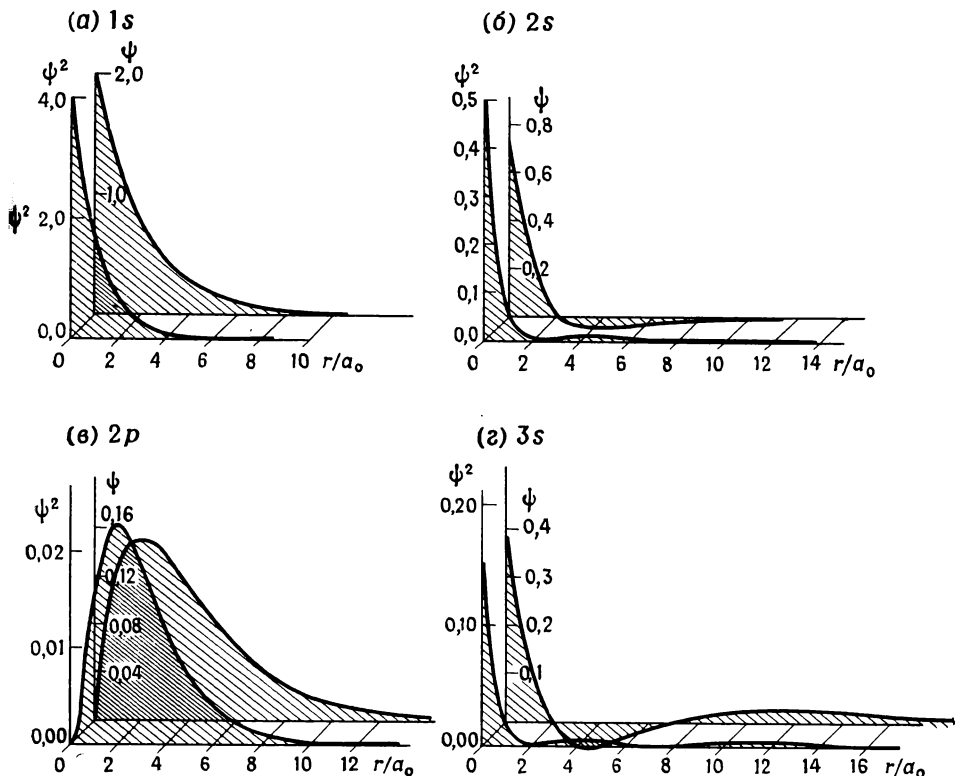


Рис. 14.4. Радиальная зависимость некоторых атомных орбиталей водорода.

Ответ заключен в роли кинетической энергии электрона. Это не кинетическая энергия движения по орбите вокруг ядра (которая может приводить к центробежной силе, удерживающей электрон вдали от ядра), так как угловой момент электрона в основном состоянии равен нулю. Это можно видеть из рис. 14.3; сферически-симметричная орбиталь не имеет узлов, а следовательно, и углового момента. Точнее, поскольку $l=0$, величина углового момента $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ равна нулю. Подходящая кинетическая энергия связана, таким образом, с кривизной орбитали в *радиальном* направлении. Классически это представляет собой движение электрона, качающегося взад-вперед вдоль радиуса. Для того чтобы притянуть электрон ближе к ядру, радиальная часть его волновой функции должна быть более резко загнутой, но кривизна приводит к росту его кинетической энергии. Наблюдаемое основное состояние с электроном, прижимающимся ближе к ядру, но также и значительно распределенным в области, достаточно удаленной от

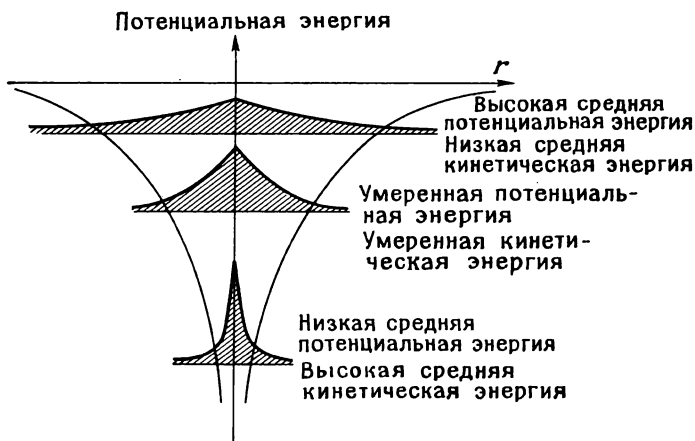
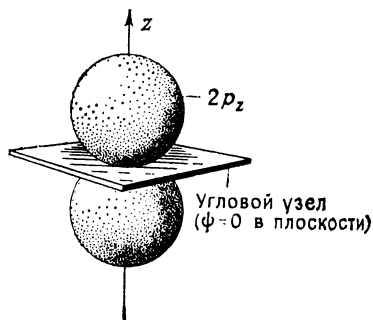


Рис. 14.5. Баланс энергий, рассматриваемых для структуры основного состояния атомарного водорода.

ядра, является результатом компромисса между умеренно низкой потенциальной энергией и лишь умеренно высокой кинетической энергией (рис. 14.5).

Все орбитали с нулевым угловым моментом называются *s-орбиталями*. *s*-Орбиталь низшей энергии — это орбиталь с $n=1$, она называется *1s*-орбиталью. Если $n=2$ и $l=0$, мы имеем *2s*-орбиталь. Ее энергия выше, чем энергия *1s*-орбитали по двум причинам. Изучение рис. 14.3 или 14.4 показывает, что она имеет *радиальный узел*, поэтому здесь больше кривизна и, следовательно, больше кинетическая энергия, связанная с волновой функцией в радиальном направлении. Кроме того, *2s*-орбиталь распространяется на расстояние, более далекое от ядра; таким образом, потенциальная энергия электрона на ней выше, чем на *1s*-орбитали. Аналогичные замечания можно сделать относительно более высоко лежащих *s*-орбиталей: *3s*, *4s* и т. д.

Если $n=1$, единственным значением, разрешенным для l , является нуль, но если $n=2$, квантовое число орбитального углового момента может принимать значения 0 (давая *2s*-орбиталь) или 1. Если $l=1$, атомные орбитали носят название *p-орбиталей*. Если $n=2$, $l=1$, мы имеем *2p*-орбиталь. Она отличается от *2s*-орбитали тем, что занимающий ее электрон обладает орбитальным угловым моментом (величиной $\sqrt{2}\hbar$). Этот угловой момент — следствие наличия *углового узла* (рис. 14.6), который вводит кривизну в *угловое* изменение волновой функции. Наличие этого орбитального углового момента оказывает сильное влияние на радиальную форму орбитали. В то время как все *s*-орбитали имеют ненулевое значение у ядра, *p*-орбитали там отсутствуют. Это можно понять как

Рис. 14.6. Угловой узел p -орбитали.

достаточно малых расстояний последняя всегда превосходит первую, поскольку угловой момент не идентичен нулю. Этот центробежный эффект также проявляется в атомных орбиталях с $l=2$ (которые называются d -орбиталями), $l=3$ (f -орбитали) и более высоких орбиталях (g -, h -, j -, ...-орбитали). Все эти орбитали с $l \neq 0$ имеют нулевую амплитуду у ядра, и, следовательно, вероятность того, что электрон будет обнаружен там, равна нулю.

$2p$ -Орбиталь не имеет радиального узла, но у $3p$ -орбитали он есть. Как и в случае $2s$ -орбитали, это приводит к увеличению энергии электрона в этом состоянии, так как возросшая кривизна способствует росту кинетической энергии и расширению областей, где волновая функция имеет более высокую потенциальную энергию.

Поскольку для p -орбиталей $l=1$, m_l может принимать значения $+1$, 0 , -1 . Разные значения m_l соответствуют орбиталям с различными ориентациями орбитального углового момента. p -Орбиталь с $m_l=0$ имеет нулевую проекцию углового момента на ось z , по этой причине ее называют p_z -орбиталью; на рис. 14.3 и 14.6 показан ее вид, который говорит о том, что электрон собран в «заводии» вдоль оси z , на что указывает плотность штриховки на этой диаграмме. В этом случае существует *узловая плоскость*, пересекающая ядро в плоскости xy , и вероятность найти электрон в этой плоскости равна нулю. Две другие p -орбитали могут быть представлены аналогичными лопастями, но ориентированными вдоль осей x и y (рис. 14.3), поэтому они называются p_x - и p_y -орбиталями*.

Если $n=3$, то l может принимать значения 0 , 1 , 2 : это приводит к одной $3s$ -орбитали, трем $3p$ -орбиталям и $3d$ -орбиталям. Среди последних имеются пять различных орбиталей ($m_l=2, 1, 0, -1, -2$),

* Здесь есть одна тонкость. Орбитали с $m_l=+1$ и $m_l=-1$ соответствуют бегущим волнам, циркулирующим вокруг оси z в противоположных направлениях; p_x - и p_y -орбитали — стоячие волны, образованные наложением бегущих волн. Это позволяет легче изображать их, но для наглядного представления орбиталей с $m_l=\pm 1$ следует брать соответствующие комбинации p_x - и p_y -орбиталей. (Эти комбинации представляют собой комплексные функции $p_x \pm ip_y$.)

соответствующих различным ориентациям орбитального углового момента по отношению к оси z . Эти пять орбиталей изображены на рис. 14.3. Все они имеют нулевую амплитуду у ядра (из-за центробежного эффекта орбитального углового момента величиной $\sqrt{6}\hbar$). У них отсутствуют радиальные узлы, но у каждой есть две узловые плоскости, которые изгибают орбиталь под углом и приводят к орбитальному угловому моменту. Распределение электрона, занимающего эти орбитали, показано плотностью штриховки на рис. 14.3.

Напомним, что энергия электрона в атоме водорода зависит от главного квантового числа орбитали, которую он занимает, и не зависит от состояния его орбитального углового момента. Это означает, что электрон на $2s$ -орбитали имеет ту же энергию, что и электрон на любой из $2p$ -орбиталей, а электрон на $3s$ -орбитали — ту же энергию, что и электрон на любой из $3p$ -орбиталей или любой из пяти $3d$ -орбиталей. Если различные орбитали имеют одну и ту же энергию, то они называются *вырожденными*. Вырождение атома водорода представляет собой нечто исключительное и обусловлено особой формой кулоновского потенциала.

Волновая функция основного состояния может быть использована для того, чтобы дать некоторое представление о размере атома водорода. Поскольку орбиталь спадает экспоненциально, можно подумать, что атом бесконечно велик, так как амплитуда достигает нуля лишь в пределе, где r достигает бесконечности. Эту точку зрения вряд ли можно считать особенно удачной, поэтому мы поищем другой критерий размера. Оценка размера может быть также основана на определении радиуса, при котором наиболее вероятно найти электрон. Его можно рассчитать из следующих соображений.

Волновая функция говорит нам о вероятности нахождения электрона в бесконечно малом элементе объема в каждой точке пространства. Мы можем представить себе зонд чувствительного объема dt , движущийся внутри ядра. Поскольку в основном состоянии вероятность изменяется по закону

$$\psi^*\psi = (1/\pi a_0^3) \exp(-2r/a_0),$$

показания детектора экспоненциально падают по мере движения зонда от ядра в радиальном направлении; но, поскольку $\psi^*\psi$ не зависит от долготы и широты, детектор будет давать постоянные показания при движении с постоянным радиусом (рис. 14.7, а). Теперь рассмотрим вероятность того, что электрон может быть найден где-нибудь внутри сферической оболочки толщиной dr и радиусом r . Чувствительный объем зонда представляет собой весь объем оболочки, равный $4\pi r^2 dr$, и чувствительный объем этого зонда растет с увеличением r (рис. 14.7, б). Зонд увеличивается, но плотность вероятности $\psi^*\psi$ падает, а показания детектора соот-

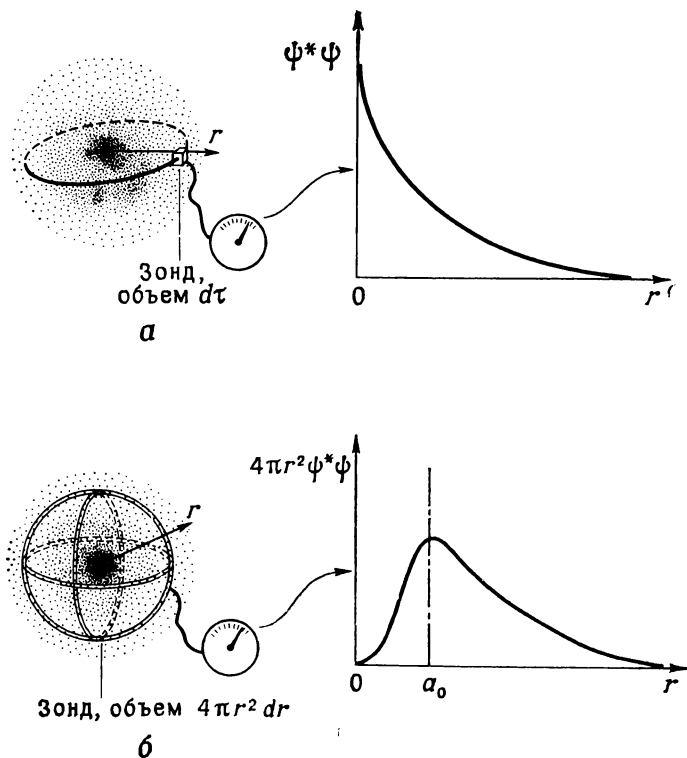


Рис. 14.7. Изменение плотности (а) и функции радиального распределения (б) в основном состоянии атомарного водорода.

ветствуют кривой, изображенной на рис. 14.7, б. Такая кривая называется *функцией радиального распределения* (ФРР), потому что она указывает на вероятность нахождения электрона при выбранном радиусе независимо от ориентации точки. Таким образом, электрон при r , независимо от его широты и долготы, дает сигнал на детектор. Следовательно, наиболее вероятный радиус, при котором электрон будет найден, соответствует максимальной величине ФРР.

$$4\pi r^2 \psi^* \psi = (4r^2/a_0^3) \exp(-2r/a_0).$$

Этот максимум имеет место при $r = a_0$ (рис. 14.7, б), поэтому наиболее вероятным радиусом, при котором будет найден электрон на $1s$ -орбитали, является радиус Бора $a_0 = 53$ пм. Если воспользоваться тем же самым методом в случае $2s$ -орбитали, то радиусом наибольшей вероятности будет $5,2a_0 = 276$ пм, который отражает увеличение размеров атома с увеличением его энергии.

Пример (вопрос 4). Найдите *наиболее вероятный радиус*, при котором будет найден электрон, если он занимает $1s$ -орбиталь атома с атомным номером Z , и приведите его значения в виде таблицы для первых двух периодов периодической таблицы.

Метод. Волновая функция для $1s$ -орбитали у ядра с зарядом Ze есть $(Z^3/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$ (табл. 14.1). Образует функцию радиального распределения $4\pi r^2 \psi^2$ и найдем величину r , при которой она максимальна.

Ответ. $4\pi r^2 \psi^2 = 4\pi (Z^3/\pi a_0^3) r^2 \exp(-2Zr/a_0)$. Продифференцируем и найдем величину r , при которой первая производная равна нулю; назовем эту величину r^* :

$$(d/dr) 4\pi r^2 \psi^2 = (4\pi Z^3/\pi a_0^3) [2r - (2Z/a_0) r^2] \exp(-2Zr/a_0) = 0 \quad \text{при } r = r^*.$$

Таким образом, $r^* = a_0/Z$.

При $a_0 = 53$ пм (0,53 Å) можно получить следующую таблицу:

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
r^* , пм	53	26	18	13	11	8,8	7,6	6,6	5,9	5,3

Комментарий. Заметим, как «всасывается» ядром $1s$ -орбиталь по мере увеличения атомного номера. В случае урана наиболее вероятное расстояние составляет 0,58 пм (0,058 Å), т. е. электрон почти в 100 раз ближе к ядру, чем в атоме водорода. (В шкале, где $r^* \approx 10$ см для водорода, $r^* \approx 1$ мм для урана.) Тогда электрон подвергается сильному ускорению, и большое значение приобретают релятивистские эффекты.

Спектральные правила отбора. Теперь мы располагаем энергиями всех возможных энергетических состояний атома водорода, и нельзя удержаться от искушения отнести атомный спектр к переходам между всеми возможными парами состояний. Можно было бы сказать, что изменение энергии ΔE в атоме приводит к возникновению фотона с энергией ΔE и поэтому к частоте ν , определяемой следующим образом:

$$\text{условие частот Бора: } h\nu = \Delta E. \quad (14.1.6)$$

Такой подход, однако, не может полностью объяснить спектр. В предыдущей главе отмечалось, что фотон имеет угловой момент и его спин равен единице. Если фотон покидает атом, то для сохранения полного углового момента электронный угловой момент должен измениться на величину, которую уносит с собой вращающийся фотон. Это означает, например, что электрон с d -орбитали ($l=2$) не может перейти на нижнюю s -орбиталь ($l=0$) с излучением фотона, поскольку испускаемый фотон не может унести с собой достаточную величину углового момента. Электрон с d -орбитали (в дальнейшем мы будем называть его d -электроном) может перейти на нижнюю p -орбиталь (становясь p -электроном), так как l изменяется на единицу, и разность угловых моментов может быть унесена фотоном. Из этого обсуждения следует, что некоторые переходы *разрешены*, а другие *запрещены*. Утверждения о том, какие

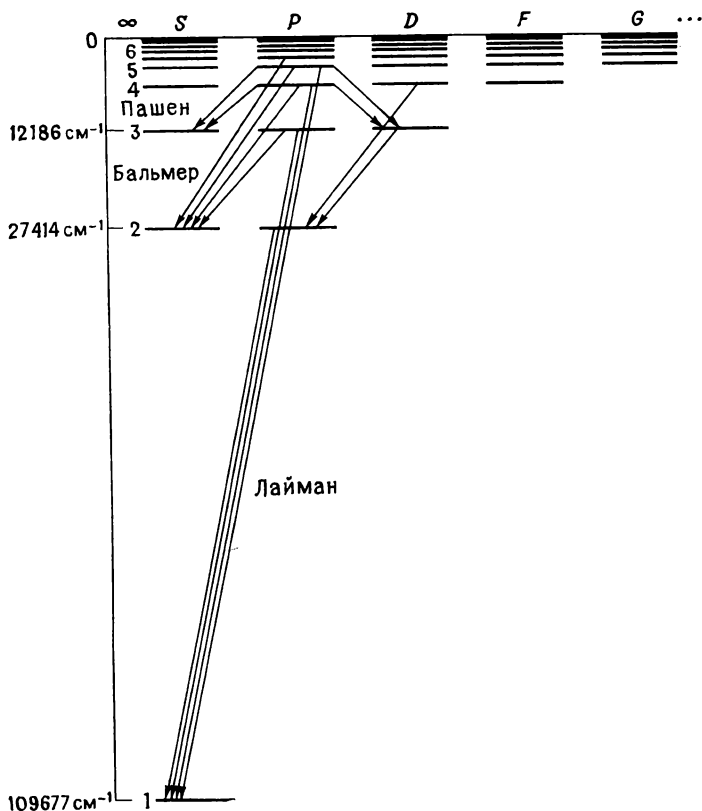


Рис. 14.8. Диаграмма Гротриана для атома водорода.

переходи разрешены, носят название *правил отбора* системы. В данном случае ими являются

$$\Delta l = \pm 1,$$

$\Delta n = \text{любое целое число.}$

Мы видим, что главное квантовое число при переходе может меняться на любую величину, поскольку оно определяет энергию, а не угловой момент.

Эти замечания позволяют построить рис. 14.8, демонстрирующий разрешенные переходы и линии, которые они дают в спектре. Такая диаграмма называется *диаграммой Гротриана*: она суммирует известную нам информацию об энергетических уровнях, структуре и разрешенных переходах в атоме водорода.:

14.2. Структура многоэлектронных атомов

Уравнение Шредингера для атомов, отличающихся от атома водорода, является исключительно сложным, так как все электроны взаимодействуют друг с другом. Даже в случае гелия нельзя дать аналитическое выражение для орбиталей и энергий, и приходится прибегать к численным решениям, получаемым с помощью ЭВМ. Позднее в этом разделе мы покажем принятую процедуру, но, чтобы понять структуру этих атомов, достаточно воспользоваться значительно более простым качественным методом, который основан на орбиталях, уже найденных для атома водорода.

Ауфбау-принцип. В основном состоянии атом водорода имеет один электрон, занимающий $1s$ -орбиталь; мы говорим, что его *электронной конфигурацией* является $1s$. У атома гелия два электрона. Можно представить себе образование атома как добавление первого электрона к голому ядру (заряда $2e$). Этот электрон будет занимать $1s$ -орбиталь, которая отличается от $1s$ -орбитали атома водорода лишь тем, что она менее диффузна, поскольку больший ядерный заряд притягивает электрон ближе к ядру (наиболее вероятным радиусом в He^+ является $a_0/2 = 26$ пм). Добавление второго электрона к He^+ приводит к образованию нейтрального атома; его энергия будет наименьшей, если он присоединится к исходному $1s$ -электрону, и поэтому результирующей электронной конфигурацией будет $1s^2$ (что указывает на то, что оба электрона находятся на $1s$ -орбиталях). Это описание лишь приближенное, так как наличие второго электрона искажает орбиталь первого и наоборот. Электроны взаимодействуют друг с другом, их распределения более не являются сферически-симметричными, чисто экспоненциальными $1s$ -распределениями, а полная энергия атома не равна сумме энергий двух электронов, по отдельности занимающих $1s$ -орбитали. Тем не менее, если притяжение ядра преобладает над электрон-электронными взаимодействиями, искажения орбиталей не будут настолько велики, чтобы сделать орбитальное описание бессмысленным. Таким образом, мы будем считать, что разумным описанием основного состояния атома гелия будет конфигурация $1s^2$ и что атом можно представить себе как составленный из двух электронов на «сморщенной» $1s$ -орбитали.

Следующим атомом, который мы построим, будет атом лития ($Z=3$). Первые два электрона занимают $1s$ -орбиталь, еще более притянутую к ядру его зарядом $3e$. Однако третий электрон не может присоединиться к первым двум, поскольку существует еще один важный принцип квантовой теории, который запрещает занимать какую-либо орбиталь более чем двум электронам. Этот принцип называется *принципом исключения Паули*.

Принцип Паули понадобился для того, чтобы объяснить отсутствие некоторых возбужденных состояний гелия, но впоследствии

Паули сформулировал принцип в общем виде, исходя из теоретических соображений. Для наших целей достаточно знать принцип исключения в следующем виде:

Любую орбиталь могут занимать не более чем два электрона, и если два электрона занимают ее, направления их спинов должны быть противоположными.

Эта замечательная особенность природы является ключом к пониманию структуры сложных атомов, химической периодичности и молекулярной структуры.

Возвратимся к литию. Принцип Паули запрещает, чтобы третий электрон находился на заполненной $1s$ -орбитали; таким образом, он попадает на следующую орбиталь низшей энергии. Таковой является одна из орбиталей с $n=2$, но попадает ли электрон на $2s$ -орбиталь или на одну из трех $2p$ -орбиталей? Мы видели, что в случае атома водорода эти орбитали были вырожденными (имели одну и ту же энергию), но это не так для лития или другого атома, поскольку присутствие других электронов (на $1s$ -орбиталях) уничтожает простую кулоновскую форму взаимодействия вида $1/r$). Естественно, все отдельные электростатические взаимодействия остаются кулоновскими по форме ($1/r$): это замечание означает, что электростатический потенциал, действующий на какой-либо электрон, является *нецентральный*, так как частицы, с которыми он взаимодействует, не находятся в геометрическом центре атома (в противоположность ситуации в случае атома водорода). Как уже отмечалось, s -электрон характеризуется ненулевой вероятностью быть найденным у ядра, тогда как p -электрон нельзя там встретить. Это предполагает, что, поскольку $2s$ -электрон проникает через экран $1s$ -электронов, он находится под воздействием более благоприятного электростатического потенциала, чем $2p$ -электрон, который не проникает через отрицательно заряженный экран (рис. 14.9). Объединенные эффекты *экранирования* и *проникновения* приводят к разделению энергий $2s$ - и $2p$ -электронов, и $2s$ -электроны по энергии лежат ниже, чем $2p$ -электроны (и сильнее связаны). То же самое справедливо для электронов с более высоким главным квантовым числом, и можно ожидать, что энергии оболочки с $n=3$ будут меняться в ряду $3s < 3p < 3d$ из-за эффекта их проникновения (или его отсутствия) через внутренние экранирующие оболочки электронов с $n=1$ и $n=2$ (рис. 14.9). Другой способ выражения этих заключений состоит в том, чтобы приписать различные *эффективные ядерные заряды* в зависимости от орбитали, занятой интересующим нас электроном. Так, $3p$ -электрон натрия при рассмотрении экранирования должен находиться под воздействием более низкого эффективного ядерного заряда, чем $3s$ -электрон.

Теперь мы в состоянии определить электронную конфигурацию нейтрального атома лития. Два первых электрона размещаются на

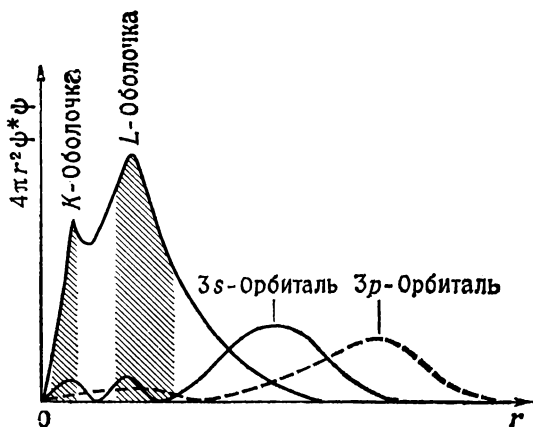


Рис. 14.9. Различные проникновения электронов в 3s- и 3p-орбитали через внутренние оболочки.

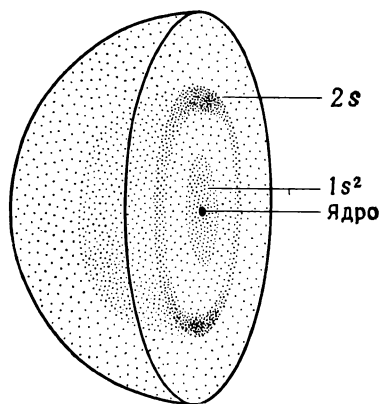


Рис. 14.10. Изменение электронной плотности в атоме лития. Отметим образование оболочечной структуры.

1s-орбитали с противоположными спинами. Третий электрон занимает следующую низшую орбиталь, которой является 2s. Таким образом, конфигурацией будет $1s^2 2s$, и эту структуру можно представить себе как центральное ядро, окруженное сферической оболочкой из двух электронов, которая в свою очередь окружена сферической оболочкой из одного электрона (рис. 14.10).

Обобщение этой схемы известно как *ауфбау-принцип* (от немецкого «Aufbau» — надстройка) или *принцип построения*. Для того чтобы построить электронную конфигурацию атома с атомным номером Z , мы представляем себе атомные орбитали с последовательностью энергий $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < \dots$ и затем размещаем Z электронов, начиная с орбиталей низшей энергии, в соответствии с принципом Паули. Необходимо лишь помнить, что, хотя имеется только одна 1s-орбиталь, одна 2s-орбиталь и т. д., орбиталей типа 2p или 3p и т. д. — три, орбиталей типа 3d, 4d и т. д. — пять и орбиталей типа 4f — семь ($m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$). Например, у атома углерода $Z=6$, и на соответствующих орбиталях должно быть размещено шесть электронов. Два размещаются на 1s-орбиталях и заполняют лежащую в глубине оболочку (с $n=1$; она известна как *K-оболочка*). Два попадают на 2s-орбитали и два оставшихся размещаются на 2p-орбиталях с несколько большей энергией. Таким образом, конфигурацией атома углерода будет $1s^2 2s^2 2p^2$. У атома фтора $Z=9$. Это на три больше, чем у углерода, поэтому на атомных орбиталях должно быть размещено на три электрона больше. 2p-Орбитали могут принимать до шести электронов, так что в целом конфигурацией будет $1s^2 2s^2 2p^5$. Неон ($Z=10$)

имеет на один электрон больше, поэтому его конфигурацией является $1s^2 2s^2 2p^6$. Этим заполняется оболочка с $n=2$ (так называемая *L-оболочка*), и следующим электронам приходится размещаться на $3s$ -орбитали. Таким образом, натрий ($Z=11$) имеет структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ и, подобно литию ($1s^2 2s$), состоит из единственного s -электрона вне заполненных электронных оболочек.

Этот анализ приводит нас к основе химической периодичности. *L-Оболочка* заполняется восьмью электронами, и поэтому элемент с $Z=3$ (Li) должен характеризоваться химическими свойствами, аналогичными свойствам элемента с $Z=11$ (Na). Аналогично должны быть похожи Be ($Z=4$) и Mg ($Z=12$) и т. д. вплоть до атомов благородных газов He ($Z=2$), Ne ($Z=10$) и Ar ($Z=18$), которые имеют заполненные оболочки электронов. Выше $Z=18$ начинает заполняться *N-оболочка* ($n=3$), и энергетически доступными становятся $3d$ -орбитали (*M-оболочка*). В результате можно разместить восемнадцать электронов (два на $4s$, шесть на $4p$ и десять на $3d$), что объясняет первый большой период периодической таблицы. Существование переходных металлов отражает постепенное заполнение $3d$ -орбиталей, и тонкости в различии энергий вдоль этого ряда приводят к многочисленным сложностям неорганической химии переходных металлов.

Потенциалы ионизации. Важной характеристикой атома является энергия, необходимая для удаления электрона с одной из его орбиталей. Энергия, требуемая для удаления наиболее слабо удерживаемого электрона, называется *первым потенциалом ионизации* элемента; его изменение вдоль первых периодов периодической таблицы показано на рис. 14.11 (более подробные данные имеются в табл. 4.8). Эту картину можно интерпретировать следующим образом.

Литий имеет низший потенциал ионизации, отражая тем самым легкость, с какой может быть удален его внешний электрон. Этот электрон находится на $2s$ -орбитали, которая в среднем достаточно удалена от ядра. Его энергия связи мала, хотя заряд в три раза больше, чем у атома водорода; это происходит потому, что $1s$ -электроны почти полностью экранируют две единицы заряда, и эффективный ядерный заряд составляет лишь $Z_{эф} \approx 1,3$. Следующий элемент (бериллий) имеет два $2s$ -электрона, но заряд ядра достигает $4e$. Отсюда следует, что эти электроны более прочно связаны, чем электроны лития, и это действительно так. Потенциал ионизации падает при переходе от бериллия к бору, поскольку внешний электрон занимает менее сильно связанную $2p$ -орбиталь. Углерод имеет более высокий потенциал ионизации, так как следующий электрон также находится на $2p$ -орбитали, но заряд ядра увеличился на одну единицу, и связывание соответственно сильнее. Азот имеет еще более высокий потенциал ионизации, поскольку заряд продолжает расти.

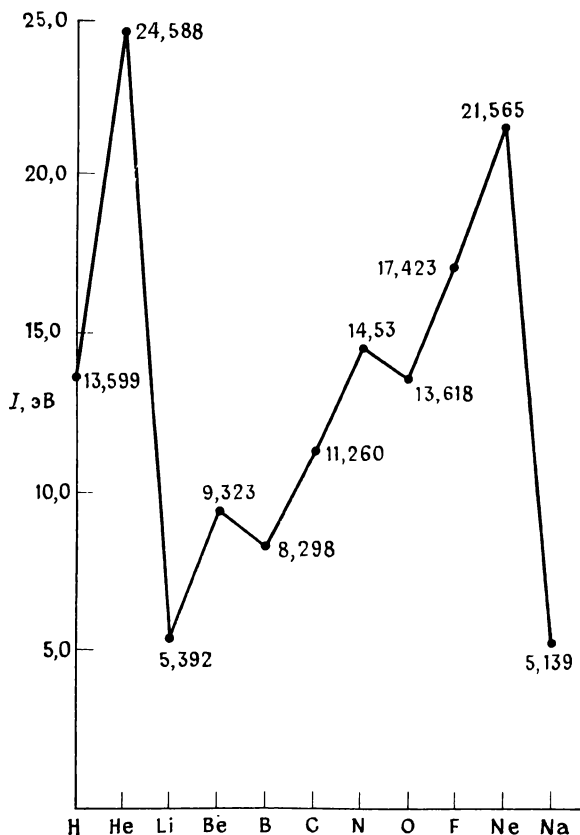


Рис. 14.11. Потенциалы ионизации для атомов первых двух периодов и натрия.

Далее следует изгиб кривой, который делает потенциал ионизации кислорода ниже той величины, которую следовало бы ожидать из простой экстраполяции. Причина этого интересна, и она говорит еще об одной детали принципа *построения*. В случае бора, углерода и азота имеются соответственно один, два и три $2p$ -электрона. $2p$ -Орбиталей всего три, и поэтому во всех случаях только один электрон может занимать каждую p -орбиталь. Электроны, занимающие $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали, находятся в среднем дальше, чем если бы они оба заняли одну $2p_x$ -орбиталь. Когда дело доходит до кислорода, его конфигурацией становится $2p^4$, и поэтому одна из орбиталей должна быть занята двумя электронами. Это приводит к увеличению электрон-электронных отталкиваний по сравнению с тем, чего следовало бы ожидать на основе простой экстраполяции

вдоль второго периода, поэтому энергия связи наиболее удаленного электрона значительно ниже.

Еще один электрон, образующий фтор, должен занимать уже наполовину заполненную $2p$ -орбиталь, и то же самое для электрона, необходимого неону. Три элемента (O, F и Ne) лежат почти на одной и той же прямой, рост их потенциалов ионизации отражает увеличение притяжения центральным ядром наиболее удаленных электронов.

Следующим электроном будет $3s$. Этот электрон находится относительно далеко от ядра из-за своего более высокого главного квантового числа, и хотя заряд ядра натрия выше, он в большей степени экранирован двумя внутренними оболочками. Вот почему потенциал ионизации натрия значительно ниже, чем потенциал ионизации неона. Периодический цикл начинается вновь вдоль третьего периода, и изменение потенциала ионизации можно проследить аналогичным образом.

Орбитали самосогласованного поля. До сих пор мы говорили о качественных характеристиках структуры многоэлектронных атомов. Эти идеи могут быть проверены экспериментально и путем непосредственного решения уравнения Шредингера. Экспериментальное подтверждение основано на способе, каким принцип построения объясняет периодичность элементов (более убедительные доказательства дают спектры), поэтому в этом разделе мы покажем, как осуществляются теоретические расчеты.

Существенная сложность решения уравнения Шредингера для многоэлектронного атома обусловлена всеми электрон-электронными взаимодействиями. Безнадёжно пытаться найти аналитические решения, поэтому была разработана схема получения численных решений с помощью ЭВМ. Первым эту схему предложил Хартри, затем ее модифицировал Фок, чтобы учесть невозможность провести различие между отдельными электронами в атоме. В общих чертах их метод выглядит следующим образом.

Допустим, что у нас имеется грубое представление о структуре атома. Для атома натрия, например, *орбитальное приближение* предполагает, что его конфигурацией является $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ и орбитали могут быть аппроксимированы водородоподобными атомными орбиталями, но сжатыми за счет более высокого заряда. Рассмотрим теперь $3s$ -электрон. Для этого электрона уравнение Шредингера можно записать, если взять потенциальную энергию, обусловленную как ядерным притяжением, так и электронными отталкиваниями со стороны других электронов, распределенных по их приближенным орбиталам. Это уравнение принимает вид

$$-\hbar^2/2m_e) \nabla^2 \psi_{3s} - (Ze^2/4\pi\epsilon_0 r) \psi_{3s} + V_{ee} \psi_{3s} = E \psi_{3s},$$

где член V_{ee} , который зависит от распределения других электронов, относится к отталкиванию. Это уравнение можно решить для ψ_{3s} ,

и полученное решение будет обычно отличаться от решения, которое предполагалось вначале. Теперь такая процедура может быть повторена для другой орбитали, например $2p$. Сначала уравнение Шредингера для $2p$ -электрона записывается через кинетическую энергию, ядерное притяжение и электрон-электронные отталкивания, но последний член в этом уравнении обусловлен электронами, распределенными по предполагаемым орбиталиям, за исключением $3s$ -электрона, который распределен на улучшенной орбитали, найденной на первом этапе. Численное решение такого уравнения приводит к улучшенной $2p$ -орбитали. Этот процесс повторяется для $2s$ - и $1s$ -орбиталей, каждый раз с использованием улучшенных орбиталей для расчета выражения для потенциала отталкивания. В конце процедуры в распоряжении оказывается набор орбиталей, отличающийся от набора, который предполагался вначале. Затем весь процесс повторяется с использованием улучшенных орбиталей, и получается второй набор улучшенных орбиталей. Эти циклы следуют один за другим, пока не будут получены орбитали, которые незначительно отличаются от орбиталей предпоследнего цикла. Эти орбитали являются *самосогласованными* и рассматриваются как решение задачи.

Некоторые из атомных орбиталей (АО) самосогласованного поля (ССП) Хартри — Фока (ХФ) для атомов показаны на рис. 14.12. Они существенно отличаются от орбиталей, использованных для атома водорода, но общие черты сохраняются. Эти ССП—ХФ-расчеты демонстрируют группирование электронной плотности по

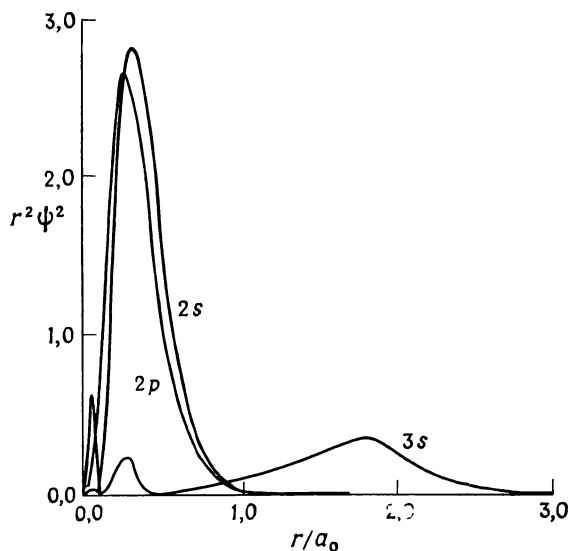


Рис. 14.12. Атомные орбитали самосогласованного поля для натрия.

оболочкам, что и предполагалось ранее химиками. Кроме того, s - и p -орбитали демонстрируют свойства проникновения того типа, о котором упоминалось выше, и поэтому численные решения подтверждают качественное рассмотрение, которое лежит в основе объяснения химической периодичности.

14.3. Спектры сложных атомов

Спектры атомов быстро усложняются по мере увеличения размера атома, но они имеют некоторые важные характеристики, которые относительно просты. Главная идея, как мы уже видели, весьма проста: линии в спектре — в спектре поглощения или испускания — возникают в том случае, когда атом изменяет свою энергию на ΔE и поглощает или испускает фотон с частотой $\nu = \Delta E/h$. Изменения энергии обусловлены переходом электрона с одной орбитали на другую. Следовательно, изучение спектра будет давать информацию об энергиях электронов в атомах. Однако это очень грубое приближение, и анализу спектра помогают (а иногда и мешают) некоторые детали.

Спин-орбитальное взаимодействие. У электрона есть спин, и за счет этого спина он обладает магнитным моментом. Электрон с орбитальным угловым моментом фактически представляет собой циркулирующий ток, и поэтому он создает магнитное поле, напряженность которого пропорциональна его угловому моменту (рис. 14.13). Магнитный момент, обусловленный электронным спином, взаимодействует с магнитным полем, обусловленным его орбитальным движением: это спин-орбитальное взаимодействие. Энергия такого взаимодействия зависит от ориентации спинового магнитного момента относительно орбитального магнитного поля. Ориентация

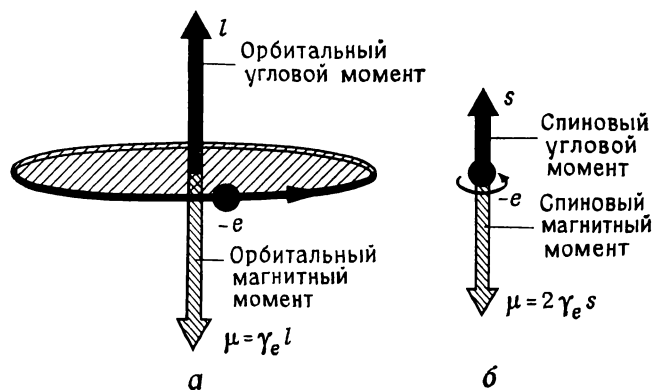


Рис. 14.13. Орбитальный (а) и спиновый (б) магнитные моменты электрона.

спинового магнитного момента определяется ориентацией спинового углового момента, а ориентация орбитального поля — ориентацией орбитального углового момента. Поэтому энергия атома зависит от относительной ориентации спинового и орбитального угловых моментов.

Свойством, которое определяет силу взаимодействия, является величина ядерного заряда. Легче всего это можно понять, представляя себе наблюдателя, привязанного к вращающемуся на орбите электрону. Он увидит качающееся вокруг него ядро; ядро заряжено, поэтому он окружен кольцом тока. Чем выше заряд, тем сильнее ток и напряженность создаваемого им магнитного поля. Этот эффект сильно зависит от атомного числа ядра, и в то время как спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало в атоме водорода, оно велико в тяжелых атомах, подобных сере и хлору (около 380 и 580 см^{-1} соответственно).

Остается найти способ, каким спин-орбитальное взаимодействие проявляется в спектре, и для простоты на возбужденные состояния атомов щелочных металлов мы наложим следующие ограничения. Самым удаленным электроном в основном состоянии атома щелочного металла является s -электрон; у него нет орбитального углового момента, поэтому нам нет необходимости беспокоиться о спин-орбитальном взаимодействии. Если электрон промотирован на более высокую p -орбиталь, он приобретает орбитальный угловой момент и $l=1$. В предыдущей главе мы видели, что электронный спин может принимать лишь два направления в пространстве по отношению к выбранной оси, поэтому и в этом случае спин p -электрона может располагаться параллельно орбитальному моменту (рис. 14.14, а) или в противоположном направлении (рис. 14.14, б). Первый случай приводит к наибольшему *полному* угловому моменту для атома, поскольку два источника углового момента усилива-

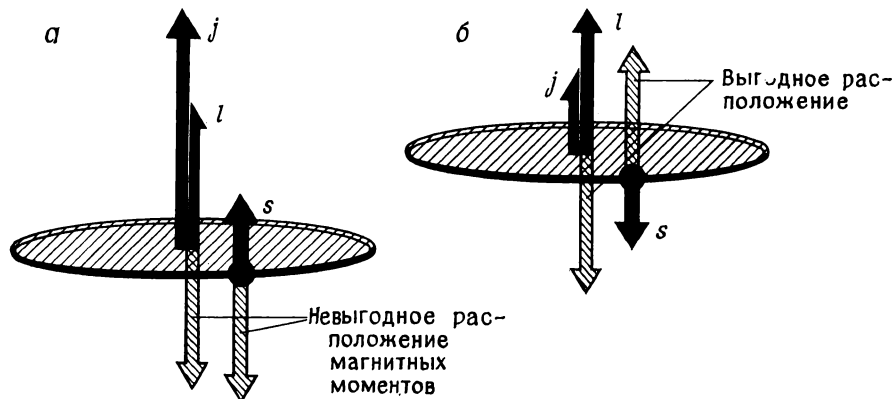


Рис. 14.14. Два уровня различной энергии для электрона со спиновым и орбитальным моментами.

ют друг друга. В последнем случае, где моменты противоположны по направлению, угловой момент является наименьшим.

Детальное исследование свойств углового момента показывает, что, если угловой момент с квантовым числом l (и величиной $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$) комбинируется с угловым моментом с квантовым числом s (и величиной $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$), результирующий угловой момент приобретает величину $[j(j+1)]^{1/2}\hbar$, где *квантовое число полного углового момента* может принимать значения, даваемые рядом Клебша — Гордана (см. подразд. 13.6.A):

$$j = l + s, \quad l + s - 1, \quad l + s - 2, \dots, \quad |l - s|. \quad (14.3.1)$$

Ряд Клебша — Гордана вытекает из анализа способа комбинации квантовых угловых моментов, в результате которой получается также квантованный полный угловой момент. Если орбитальный угловой момент представить вектором l , а спин — вектором s , то их результирующий вектор j зависит от их относительных ориентаций. Существуют максимальное значение (когда l и s параллельны), минимальное значение (когда они антипараллельны) и ряд промежуточных ориентаций (если s превышает $1/2$), которые дают некоторые промежуточные значения полного момента (рис. 14.15). Промежуточные значения не могут быть произвольными, поскольку полный момент также квантован и ограничивается величинами $[j(j+1)]^{1/2}\hbar$. Таким образом, возможен ряд промежуточных значений момента (рис. 14.15). Ряд Клебша — Гордана просто дает буквенное обозначение того, какие промежуточные значения возможны. Его довольно просто запомнить, если определить, может ли быть построен треугольник со сторонами l , s и j : если да, то это значение j разрешено. Это *правило (условие) треугольника*.

В данном случае $l=1$, $s=1/2$, поэтому разрешенными значениями j являются лишь $1/2$ и $3/2$. Первый соответствует упомянутому ранее состоянию с низким моментом, а последний — состоянию с высоким моментом.

Пример (вопрос 10). Найдите значения полного углового момента, который может быть обусловлен: а) d -электроном со спином, б) f -электроном со спином и в) s -электроном со спином.

Метод. Используем ряд Клебша — Гордана [уравнение (14.3.1)] с $s=1/2$ и а) $l=2$, б) $l=3$, в) $l=0$. В первую очередь определим минимальные значения $|l-s|$.

Ответ. а) $|l-s| = |2 - 1/2| = 3/2$, поэтому $j = 2 + 1/2, 2 + 1/2 - 1$
или $5/2$ и $3/2$.

б) $|l-s| = |3 - 1/2| = 5/2$, поэтому $j = 3 + 1/2, 3 + 1/2 - 1$
или $7/2$ и $5/2$.

в) $|l-s| = |0 - 1/2| = 1/2$, поэтому $j = 0 + 1/2$ или только $1/2$.

Комментарий. Отметим, что все j всегда *положительны*; j имеет единственное значение, когда $l=0$, поскольку полный угловой момент является тем же самым,

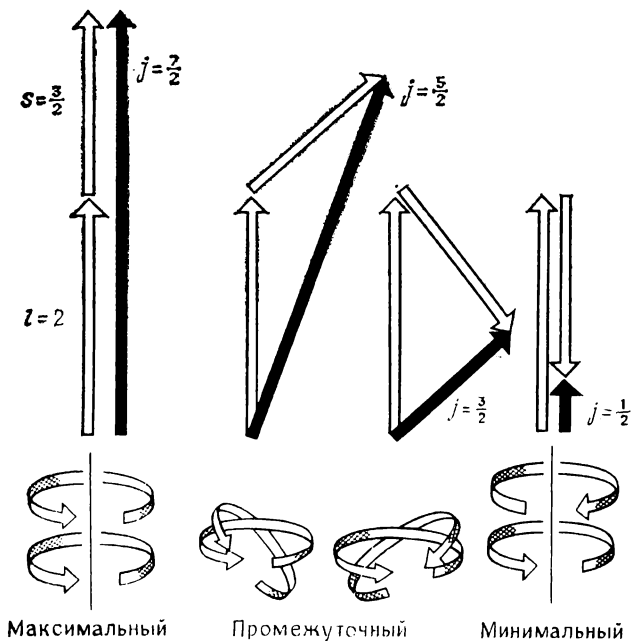


Рис. 14.15. Ряд Клебша — Гордана для $l=2$ и $s=3/2$.

что и спиновый угловой момент, и поэтому не возникает никаких вопросов о различных расположениях орбитального и спинового моментов относительно друг друга.

На уровне с $j=3/2$ магнитный момент имеет менее выгодную ориентацию по отношению к орбитальному полю, чем в случае $j=1/2$. Поэтому энергия... *np*-конфигурации расщепляется на два уровня (рис. 14.14). Когда возбужденный атом переходит с уровня с $j=3/2$ на уровень основного состояния, излучается фотон с частотой, несколько отличающейся от случая, когда он покидает уровень с $j=1/2$. Таким образом, в спектре появляются *две линии*, отличающиеся по частоте в зависимости от величины спин-орбитального взаимодействия, тогда как простая теория должна предсказывать появление только одной линии. Этим обусловлена *тонкая структура* атомных спектров.

Одним из случаев, когда тонкую структуру можно легко заметить, является эмиссия паров натрия, возбужденного электрическим разрядом (например, при уличном освещении). Наблюдается характеристическая желтая линия при 589 нм (17000 см^{-1}), которая при внимательном анализе оказывается составленной из двух близко расположенных линий: одной при 589,76 нм (16956 см^{-1})

и другой при 589,16 нм (16973 см^{-1}). Переход происходит с уровня с $j=3/2$ и $j=1/2$ конфигурации $1s^22s^22p^63p$ в конфигурацию основного состояния $1s^22s^22p^63s$. Таким образом, величина спин-орбитального взаимодействия $3p$ -электрона в натрии имеет порядок 17 см^{-1} . Аналогичный анализ других щелочных металлов дает величины, которые лежат в интервале от $0,3 \text{ см}^{-1}$ для Li до 554 см^{-1} для Cs, а рост величины соответствует тому, что обсуждалось на стр. 494.

Обозначения термов и правила отбора. До сих пор мы использовали такие выражения, как «уровень с $j=3/2$ конфигурации $1s^22s^22p^63p$ ». Удобнее иметь в наличии способ более сжатого изложения подобной информации. Эту роль выполняет *обозначение термов*, которое представляет собой символ типа $^2P_{3/2}$ или 3D_2 . Этот символ дает информацию трех видов:

1. *Буква* (например, P и D в приведенных выше примерах) указывает на *полный орбитальный угловой момент* атома. Если в атоме находится лишь один электрон, то орбитальный момент дается величиной l , и точно так же, как орбитальная номенклатура использует обозначения $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots \longleftrightarrow s, p, d, f, g, \dots$, в качестве обозначений термов применяются S, P, D, F, G, \dots . Если число электронов превышает единицу, то полные орбитальные угловые моменты получаются путем комбинирования орбитальных угловых моментов отдельных электронов с использованием ряда Клебша—Гордана. Таким образом, если один электрон имеет l_1 , а другой электрон имеет l_2 , то величина их комбинированного орбитального углового момента равна $[L(L+1)]^{1/2}\hbar$, где L — одно из значений:

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad l_1 + l_2 - 2, \dots, \quad |l_1 - l_2|. \quad (14.3.2)$$

Следовательно, два p -электрона ($l_1=1, l_2=1$) могут комбинироваться, давая $L=2, 1, 0$, и эти состояния обозначаются соответственно D, P и S . Например, в терме $^2P_{3/2}$ мы видим, что полный орбитальный угловой момент атома соответствует $L=1$, а в терме 3D_2 — соответствует $L=2$. В случае *единственного электрона вне заполненной оболочки* орбитальный угловой момент всего атома тот же, что и орбитальный момент единственного самого удаленного электрона. Это происходит потому, что заполненная оболочка не имеет суммарного орбитального момента движения. Таким образом, конфигурация $1s^22s^22p^63p$ может приводить лишь к терму P , а конфигурация $1s^22s^22p^63s$ — лишь к терму S .

Пример (вопрос 10). Найдите состояния полного орбитального углового момента, который может возникнуть из комбинации орбитальных моментов: а) двух d -электронов, б) одного d -электрона и одного f -электрона и в) трех p -электронов. Запишите букву терма для каждого случая.

Метод. В каждом случае используем ряд Клебша — Гордана; начем с нахождения минимального значения ряда. В случае «в» соединим два электрона, а затем получим комбинацию третьего с каждым комбинированным состоянием.

Ответ. а) Минимальное значение: $|l_1 - l_2| = |2 - 2| = 0$, тогда $L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, \dots, 0 = 4, 3, 2, 1, 0$ (G, F, D, P и S соответственно).

б) Минимальное значение: $|l_1 - l_2| = |2 - 3| = 1$, тогда $L = 3 + 2, 3 + 2 - 1, \dots, 1 = 5, 4, 3, 2, 1$ (H, G, F, D, P соответственно).

в) Первое взаимодействие: минимальное значение $|l_1 - l_2| = |1 - 1| = 0$, тогда $L' = 1 + 1, 1 + 1 - 1, \dots, 0 = 2, 1, 0$. Теперь взаимодействие $l_3 = 1$ с $L' = 2$ дает $L = 3, 2, 1$; взаимодействие $l_3 = 1$ с $L' = 1$ дает $L = 2, 1, 0$; взаимодействие $l_3 = 1$ с $L' = 0$ дает $L = 1$. Таким образом, конечным результатом будет $L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$ ($F, 2D, 3P, S$).

Комментарий. Для нескольких моментов полное взаимодействие всегда может быть разбито на ряд парных взаимодействий.

2. *Левый верхний индекс* в обозначении терма (например, 2 в ${}^2P_{3/2}$) дает число возможных ориентаций полного спина атома; его часто называют мультиплетностью терма, но этот термин, как мы увидим ниже, необходимо использовать с осторожностью. Например, если в атоме находится один неспаренный электрон, то его полный спин равен $1/2$ и, таким образом, имеются две разрешенные ориентации. Поэтому в левом верхнем индексе используется цифра 2. Если в атоме вне заполненной оболочки находится несколько электронов, то каждый вкладывает свой угловой момент в полный спин. Например, при наличии двух электронов, каждого с $s = 1/2$, ряд Клебша — Гордана предсказывает, что полным спиновым угловым моментом будет $[S(S+1)]^{1/2}\hbar$, где S принимает одно из значений:

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \dots, \quad |s_1 - s_2|, \quad (14.3.3)$$

что в этом случае дает только $S = 1$ и $S = 0$. Первое состояние может характеризоваться тремя ориентациями ($M_S = 1, 0, -1$), и поэтому соответствующее обозначение терма содержит верхний индекс 3, как в 3D . Подобный терм носит название *триплетного терма*, и говорят, что его мультиплетность равна трем. В другом варианте ($S = 0$) может существовать лишь одно значение M_S ($M_S = 0$), и это выражается верхним индексом 1, как в 1D . Такой терм называется *синглетным термом*.

3. *Правый нижний индекс* в обозначении терма (например, $3/2$ в ${}^2P_{3/2}$) указывает на величину квантового числа полного углового момента J , а также на относительную ориентацию спинового и орбитального моментов. Если вне заполненной оболочки находится один электрон, значением J будет значение j , даваемое рядом Клебша — Гордана [уравнение (14.3.1)]. Если таких электронов несколько, ситуация усложняется, но когда спин-орбитальное взаимодействие является слабым (как в атомах с низким атомным номером), можно использовать схему взаимодействия Рассела — Саундера. В соответствии с этой схемой спин-орбитальное взаимодействие, если оно слабое, эффективно только тогда, когда все

орбитальные моменты действуют согласованно. Таким образом, орбитальные моменты складываются в некоторый полный L (как описывалось ранее), а спины — в некоторый полный S , и только потом эти два полных момента взаимодействуют за счет магнитного спин-орбитального взаимодействия. Тогда разрешенные значения J даются с помощью ряда

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad L + S - 2, \dots, \quad |L - S|. \quad (14.3.4)$$

Если $S < L$, в этом ряду имеется $2S + 1$ термов, а мультиплетностью уровня является также число уровней J , т. е. в данном случае есть основание называть $2S + 1$ мультиплетностью. Если $S > L$, этот ряд обрывается прежде, чем будут получены все $2S + 1$ термов, и тогда разрешены только $2L + 1$ уровней; здесь нужно проявить осторожность в понимании смысла «мультиплетности».

Пример (вопрос 11). Запишите обозначения термов для конфигураций основного состояния атомов Na и F и конфигурации возбужденного состояния атома углерода $1s^2 2s^2 2p^3 r$.

Метод. Запишем конфигурации, затем исключим из рассмотрения заполненные внутренние оболочки. Соединим парами орбитальные моменты и найдем L . Спарим спины и найдем S . Спарим L и S и найдем J . Выразим терм как $2^{s+1}\{L\}J$, где $\{L\}$ — подходящая буква. Для фтора в качестве частицы рассмотрим дырку в $2p^6$.

Ответ. Для Na конфигурацией является $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ или $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s$, если отметить заполненные оболочки. В этой конфигурации $S = s = 1/2$, $L = l = 0$, и поэтому $J = j = 1/2$. Таким образом, обозначением терма будет $2S_{1/2}$.

Конфигурация с заполненной оболочкой плюс дырка, $(1s^2 2s^2 2p^6) 2p^{-1}$. Тогда на самом деле это будет задача для одной частицы с $S = s = 1/2$, $L = l = 1$, и поэтому $J = j = 3/2, 1/2$. Следовательно, обозначениями термов будут $2P_{3/2}$ и $2P_{1/2}$.

Интересующей нас конфигурацией углерода будет $(1s^2 2s^2 2p^2) 2p^3 r$. Эта задача является двухэлектронной с $l_1 = l_2 = 1$, поэтому $L = 2, 1, 0$; $s_1 = s_2 = 1/2$, так что $S = 1, 0$. Термы имеют вид $3D, 3P$ и $3S$, если $S = 1$, и $1D, 1P$ и $1S$, если $S = 0$. Для $3D$, поскольку $L = 2$, $S = 1$, мы имеем $J = 3, 2, 1$; для $3P$ $J = 2, 1, 0$; для $3S$ только $J = 1$, так как $L = 0$. Для синглетных термов (с $S = 0$) только $J = L$, поэтому реализуются лишь $1P_1, 1D_2$ и $1S_0$. Таким образом, полный список будет включать $3D_3, 3D_2, 3D_1$ (триплет уровней терма $3D$), $3P_2, 3P_1, 3P_0, 3S_1, 1D_2, 1P_1, 1S_0$.

Комментарий. Причина, по которой мы рассматривали возбужденное состояние атома углерода, заключается в том, что в основном состоянии ($1s^2 2s^2 2p^2$) принцип Паули запрещает реализацию некоторых состояний, и решить, какие останутся ($1D, 3P, 1S$), несколько сложнее.

Любое состояние атома и любой спектральный переход можно определить, записав полное обозначение терма. Например, переходы, которые приводят к дублету желтых линий в атоме натрия, можно записать как $1s^2 2s^2 2p^6 3p \ 2P_{3/2} \longrightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s \ 2S_{1/2}$ и $2P_{1/2} \longrightarrow 2S_{1/2}$. Отметим, что конфигурация определена не всегда и что терм более высокой энергии стоит перед термом более низкой энергии. Поэтому соответствующие поглощения следует приписать переходам $2P_{3/2} \leftarrow 2S_{1/2}$ и $2P_{1/2} \leftarrow 2S_{1/2}$.

Правила отбора для сложных атомных спектров могут быть выражены через обозначения термов, поскольку они предоставля-

ют информацию об угловом моменте частицы, а на стр. 484 мы видели, что сохранение углового момента определяет, какие переходы в спектре можно наблюдать. Испускаемый или поглощенный фотон вызывает изменение углового момента в соответствии с его единичным спином. Анализ этой ситуации приводит к следующим правилам отбора в том случае, когда справедлива схема взаимодействия Рассела — Саундерса (для легких атомов):

$\Delta S = 0$ (свет не влияет на внутреннее движение электронов).

$\Delta L = \pm 1, 0$ при $\Delta l = \pm 1$ (l — угловой момент отдельного электрона;
 L — угловой момент всего атома).

$\Delta J = \pm 1, 0$, но $J = 0$ не может перейти в $J = 0$.

Если схема Рассела — Саундерса не выполняется, то спины и орбитальные угловые моменты отдельных электронов взаимодействуют между собой (приводя к *jj-взаимодействию*), применение квантовых чисел S и L не имеет смысла и правила отбора не действуют. По этой причине переходы между синглетными и триплетными состояниями ($S=0 \leftrightarrow S=1$) в тяжелых атомах разрешены, если даже они запрещены в легких атомах.

Влияние магнитных полей. Поскольку орбитальный и спиновый угловые моменты сопровождаются магнитными моментами, можно ожидать, что приложение магнитного поля приведет к модификации атомных спектров. Этот эффект, *эффект Зеемана*, действительно был обнаружен.

Орбитальный угловой момент электрона относительно некоторой оси z принимает значения $m_l \hbar$. Магнитный момент пропорционален угловому моменту, и поэтому можно записать компоненту магнитного момента по оси z как $\gamma_e m_l \hbar$, где γ_e — постоянная, называемая *гиромагнитным отношением* электрона. Рассматривая магнитный момент как возникающий из циркуляции электрона (заряд $-e$), движущегося с угловым моментом $m_l \hbar$, получаем величину γ_e , равную $-e/2m_e$: отрицательный знак, отражающий отрицательный заряд электрона, указывает на то, что магнитный момент антипараллелен угловому моменту. Иногда $e/2m_e$ сочетают с \hbar , а положительная величина $\mu_B = e\hbar/2m_e$ называется *магнетоном Бора*. При таком обозначении возможными проекциями магнитного момента на ось z будут

$$\mu_z = \gamma_e m_l \hbar = -(e\hbar/2m_e) m_l = -\mu_B m_l. \quad (14.3.5)$$

Если вдоль оси z приложено поле B , энергия магнитного момента равна $-\mu_z B$ (это следует из обычной теории магнитных взаимодействий). Таким образом, электрон с квантовым числом m_l получает избыточную энергию, равную

$$E = -\mu_z B = \mu_B m_l B. \quad (14.3.6)$$

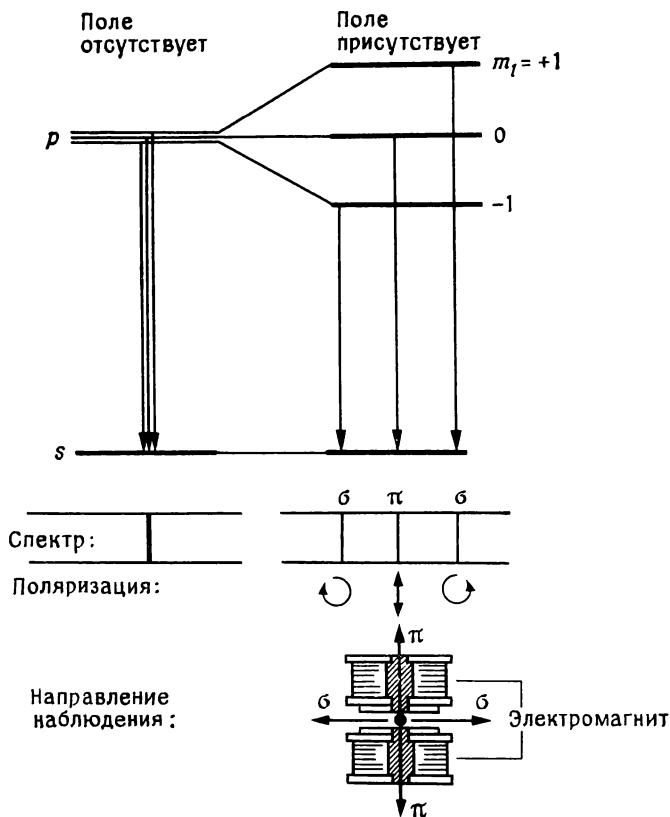


Рис. 14.16. Нормальный эффект Зеемана.

Если рассматривать p -электрон, поскольку $l=1$, то m_l может принимать три значения: $+1$, 0 и -1 . Электроны на этих орбиталях имеют одну и ту же энергию в отсутствие магнитного поля; однако когда поле приложено, это вырождение снимается и электрон с $m_l=1$ приобретает энергию с величиной $\mu_B B$, тогда как электрон с $m_l=0$ остается без изменения, а с $m_l=-1$ теряет точно такую же энергию. Эффект Зеемана состоит в том, что наблюдаются три линии там, где была только одна в отсутствие поля (рис. 14.16).

Расщепление, создаваемое магнитным полем, мало. Например, взяв значения фундаментальных постоянных, получим $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24}$ Дж/Т, или $0,4669$ см $^{-1} \cdot$ Т $^{-1}$. Таким образом, для получения расщепления в 1 см $^{-1}$ требуется поле в 2 Т* ($20\,000$ Гс); величина

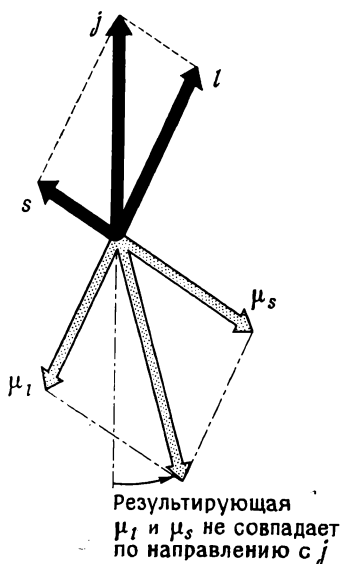
* Т означает единицу магнитной индукции *тесла*; $1\text{Т} = 10$ кГс.

1 см^{-1} очень мала по сравнению с основными оптическими переходами, которые лежат в диапазоне $20\,000 \text{ см}^{-1}$. Подтверждение того, что наблюдаемое явление есть эффект Зеемана, приходит из исследования *поляризации* трех линий. Поскольку $\Delta m_l = 1$ соответствует противоположному знаку орбитального момента по сравнению с $\Delta m_l = -1$, не должно вызывать удивление, что переходы поляризованы по кругу в противоположных направлениях (рис. 14.16). Однако свет от перехода $\Delta m_l = 0$ поляризован линейно и наблюдается только в другом направлении (рис. 14.16).

То, что описывалось до сих пор, относится к *нормальному эффекту Зеемана*. Более распространен *аномальный эффект Зеемана*, который вместо трех линий дает более сложный их набор. Наличие этой сложности можно отнести на счет спина электрона, и необычное свойство состоит в том, что его магнитный момент дается не $\gamma_e m_s \hbar$, как можно ожидать по аналогии с орбитальным движением, а $2\gamma_e m_s \hbar$. Дополнительный множитель 2 возникает при корректном релятивистском рассмотрении проблемы. Множитель не равен в точности 2, его точное значение составляет $2,002319 \dots$, и мы будем его записывать как g_e , так называемый *g-фактор* электрона. Отсюда следует, что электрон с ориентацией спина m_s имеет в магнитном поле B энергию

$$E = -g_e (-e/2m_e) m_s \hbar B = g_e \mu_B m_s B. \quad (14.3.7)$$

Теперь нам понятно происхождение аномального эффекта Зеемана. Когда атом имеет спин, мы рассматриваем его в терминах квантовых чисел s , l и j (для одного электрона): полный угловой момент получается путем комбинации спинового и орбитального моментов (рис. 14.17).



Если магнитные моменты имеют ту же самую связь с угловым моментом независимо от того, являются они орбитальными или спиновыми, то результирующий магнитный момент должен совпадать по направлению с результирующим полным угловым моментом. Поскольку, однако, спиновый магнитный момент аномален, результирующий магнитный момент не совпадает по направлению с полным угловым моментом.

Рис. 14.17. Полный магнитный момент электрона не совпадает по направлению с полным угловым моментом.

падает по направлению с полным угловым моментом. Таким образом, атом с квантовым числом полного углового момента j с ориентацией, даваемой m_j , не имеет энергии, выражаемой просто $\mu_B m_j B$. На самом деле энергия может быть выражена как

$$E = g_j \mu_B m_j B, \quad (14.3.8)$$

где g_j — g -фактор Ланде, который принимает во внимание не только расположение полного углового момента и полного магнитного момента:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}. \quad (14.3.9)$$

Если приходится иметь дело с многоэлектронным атомом, имеющим квантовые числа L , S и J , то фактор Ланде равен

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}, \quad (14.3.10)$$

а сдвиг энергии выражается как

$$E = g_J \mu_B M_J B. \quad (14.3.11)$$

Отметим, что если $S=0$, то $g_J=1$ независимо от L (поскольку тогда только $J=L$), и получается нормальное выражение для энергии. Если $L=0$, так что в наличии имеется лишь один спин, то $g_J=2$, и получается аномальная величина, типичная для спина.

Пример. Рассчитайте величину расщепления (в см^{-1}) уровня ${}^2P_{3/2}$ в магнитном поле в 4,0 Т (40 кГс).

Метод. Прежде всего из уравнения (14.3.10) найдем g_J , затем используем уравнение (14.3.11) с $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Т.

Ответ. Поскольку $J = 3/2$, $L = 1$, $S = 1/2$, мы имеем

$$g_{3/2} = 1 + \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)}{2 \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{3}{2} + 1 \right)} = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}.$$

Затем

$$E = g_{3/2} \mu_B M_J B = (4/3) \times (9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Т}) \times (4,0 \text{ Т}) M_J = (4,946 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}) M_J.$$

Превращаем в см^{-1} путем деления на hc :

$$E/hc = [(4,946 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}) / (6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{см})] M_J = (2,490 \text{ см}^{-1}) M_J.$$

Комментарий. Уровень ${}^2P_{3/2}$ расщепляется на четыре состояния ($M_J = 3/2, 1/2, -1/2$ и $-3/2$) с разделением $2,490 \text{ см}^{-1}$. Разделение двух состояний уровня ${}^2P_{1/2}$ термина составляет лишь половину этой величины, так как спиновый и орбитальный моменты противоположны друг другу ($g_{1/2} = 2/3$).

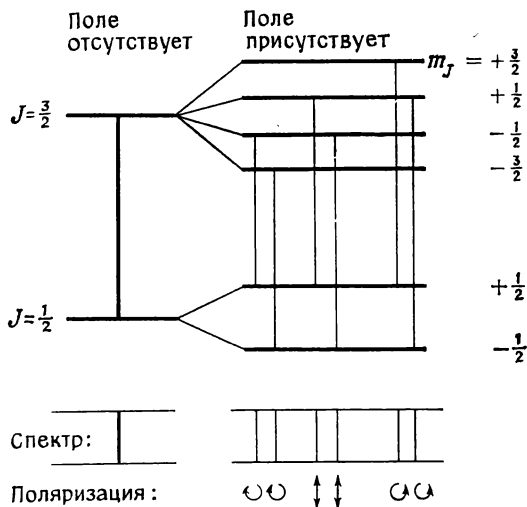


Рис. 14.18. Аномальный эффект Зеемана для перехода ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$.

Когда рассматривается эффект Зеемана атома со спином, g -фактор Ланде может различаться для верхнего и нижнего состояний. Рассмотрим, например, переход ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. Поскольку в верхнем состоянии $L=2$, $S=1/2$, $J=3/2$, фактор Ланде равен $4/5$, и энергиями четырех состояний M_J будут $(4/5) \mu_B M_J B$, $M_J=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. В нижнем состоянии квантовыми числами являются $S=1/2$, $L=1$, $J=1/2$, и фактор Ланде равен $2/3$, что означает сдвиг энергии величиной $(2/3) \mu_B M_J B$. Это иллюстрируется на рис. 14.18, на котором также показаны шесть возможных переходов, разрешенных правилами отбора $\Delta M_J=0, \pm 1$. Они лежат при шести различных частотах, что объясняет аномальный спектр. Линии в спектре можно разобрать, поскольку различается их поляризация: линии с $\Delta M_J=1$ соответствуют правой круговой поляризации, линии с $\Delta M_J=-1$ соответствуют левой круговой поляризации, а линии с $\Delta M_J=0$ — линейной поляризации.

Когда поле является очень сильным, орбитальные и спиновые магнитные моменты разъединены и прецессируют независимо около его направления. Если происходит переход, то затрагивается лишь орбитальный угловой момент (поскольку свет в оптическом диапазоне не влияет непосредственно на внутреннее движение спинов). Таким образом, мы возвращаемся к нормальному эффекту Зеемана, где спин не играет никакой роли. Это возвращение к прежнему состоянию носит название *эффекта Пашена — Бака*.

Литература

- Richards W. G., Scott P. R., Structure and spectra of atoms, Wiley, London, 1976.
- Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1948.
- Pauling L., Wilson E. B., Introduction to quantum mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
- Karplus M., Porter R. N., Atoms and molecules, Benjamin, New York, 1970.
- Candler C., Atomic spectra and the vector model, Hilger and Watts, London, 1964.
- Kuhn H., Atomic spectra, Longmans, London, 1962.
- Moore C. E., Atomic energy levels (3 Volumes), NBS-Circ. 467, Washington, 1949, 1952, 1958.

Задачи

- 14.1. Серия Хемфри является еще одной из серий в спектре атомарного водорода. Она начинается при 12 368 нм и может быть прослежена до 3281,4 нм. Какие переходы дают ее? Каковы длины волн промежуточных переходов?
- 14.2. Серия линий в спектре атомарного водорода лежит при длинах волн 656,46, 486,27, 434,17 и 410,29 нм. Какова длина волны следующей линии в этой серии? Какая нужна энергия для ионизации атома водорода?
- 14.3. В двукратно ионизованном атоме лития (Li^{2+}) имеется всего один электрон, и ожидается, что его спектр будет напоминать спектр атома водорода. Используя данные, приведенные ниже [которые взяты из источника Moore C. E., Atomic energy levels, Natl. Bur. Stds., Circ., 467 (1949), богатого информацией такого рода], покажите, что энергетические уровни соответствуют форме K/n^2 , и найдите величину константы K . Данные: серия Лаймана при 740 747, 877 924 и 925 933 см^{-1} .
- 14.4. Достаточно ли в предыдущей задаче информации, чтобы вы смогли ее использовать для предсказания волновых чисел серии Бальмера для Li^{2+} ? Каковы волновые числа двух самых низких по энергии переходов в этой серии?
- 14.5. Постоянная Ридберга для атома, в котором ядро предполагается бесконечно тяжелым (и поэтому неподвижным), дается выражением (14.1.4). На самом деле необходимо учитывать небольшое движение ядра. Это можно осуществить довольно просто, поскольку постоянная Ридберга для ядра массы m_N (R_N) связана с постоянной при бесконечно большой массе (R_∞) соотношением $R_N = R_\infty / (1 + m_e/m_N)$. Поправочный член дает нам возможность спектрально «взвешивать» ядра. Рассчитайте массу дейтрона на основании того, что первая линия серии Лаймана лежит при 82 259,098 см^{-1} для Н и при 82 281,476 см^{-1} для D.
- 14.6. Позитроний состоит из электрона и позитрона (та же самая масса, заряд противоположного знака), которые вращаются вокруг общего центра масс. Таким образом, некоторые характеристики спектра должны быть идентичны спектру атома водорода, а различия обусловлены главным образом соотношением масс. Где будут лежать первые три линии серии Бальмера в спектре позитрония? Какова энергия связи в основном состоянии?
- 14.7. Одну из наиболее известных, ныне устаревших теорий атома водорода предложил Бор. Она была отвергнута квантовой механикой, но по замечательному совпадению (не только в смысле кулоновского потенциала) предсказываемые ею энергии в точности согласуются с теми, которые дает уравнение Шредингера. Атом Бора можно представить себе как электрон, вращающийся вокруг центрального ядра. Кулоновская сила притяжения $Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ уравновешивается центробежной силой вращения электрона на орбите. Бор предположил, что угловой момент ограничивается некоторым произведением целого числа и $\hbar = h/2\pi$. Когда обе силы уравновешиваются, атом остается в «стационарном состоянии»

до тех пор, пока не совершит спектральный переход. На основе этой модели найдите энергии водородоподобного атома.

14.8. Какие особенности модели Бора нереальны в свете квантовой механики? Чем основное состояние Бора отличается от истинного основного состояния? Если численное соответствие является точным, то каким должен быть эксперимент, который устраняет модель Бора и подтверждает квантовомеханическую модель?

14.9. Водородоподобная $1s$ -орбиталь в атоме с атомным номером Z представляет собой экспоненциальную функцию $\psi_{1s}(r) = (Z/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$. Образуйте функцию радиального распределения и получите выражение для наиболее вероятного расстояния электрона от ядра. Какова эта величина в случаях: а) гелия и б) фтора?

14.10. В 1976 г. ошибочно полагали, что первые «сверхтяжелые» атомы были открыты в некоторой слюде: атомным номером был 126. Каким должно быть наиболее вероятное расстояние самых близких к ядру электронов от ядра в атоме этого элемента? (В таких элементах кулоновские силы столь велики, что весьма значительными становятся релятивистские поправки; здесь ими можно пренебречь.)

14.11. Какова величина углового момента электрона, который занимает следующие орбитали: а) $1s$, б) $3s$, в) $3d$, г) $2p$, д) $3p$? Приведите число радиальных и угловых узлов в каждом случае.

14.12. Удален ли электрон в среднем дальше от ядра, если он занимает $2p$ -орбиталь в атоме водорода или если он занимает $2s$ -орбиталь? Каково наиболее вероятное расстояние электрона на $3s$ -орбитали от ядра? Орбитали приведены в табл. 14.1.

14.13. Возьмите экспоненциальную $1s$ -орбиталь для основного состояния атома водорода и подтвердите, что она удовлетворяет уравнению Шредингера для атома (см. подразд. 13.6.Б) и что ее энергия равна $-R_H$. Теперь измените ядерный заряд от e до Ze . Какова энергия связи электрона в ионе F^{8+} ?

14.14. Какова наиболее вероятная точка (не радиус), в которой можно найти электрон, если он занимает $2p$ -орбиталь водорода?

14.15. Каково вырождение уровня атома водорода, который имеет энергию: а) $-R_H$, б) $-R_H/9$ и в) $-R_H/25$?

14.16. Какие из перечисленных переходов разрешены в нормальном электронном спектре атома: а) $2s \rightarrow 1s$, б) $2p \rightarrow 1s$, в) $3d \rightarrow 2p$, г) $5d \rightarrow 3s$, д) $5p \rightarrow 3s$?

14.17. Сколько электронов может разместиться на следующих атомных орбиталях: а) $1s$, б) $3p$, в) $3d$, г) $6g$?

14.18. Запишите конфигурации первых 18 элементов периодической таблицы ($Z=1-18$). Какие проблемы возникают после $Z=18$?

14.19. Потенциал ионизации I может быть определен различными способами. Можно использовать спектроскопию для наблюдения за энергией возбуждения, при которой линейчатая структура спектра заменяется непрерывной. В благоприятных случаях, таких, как щелочные металлы и некоторые ионы, I можно определить, экстраполируя постепенно сливающиеся серии линий. Используйте данные задачи 14.3 для того, чтобы найти потенциал ионизации Li^{2+} .

14.20. Серии линий в спектре нейтрального лития [спектр, известный как $Li(I)$] возникает из комбинаций состояний $1s^2 2p \ ^2P$ и $1s^2 nd \ ^2D$ и наблюдаются при 610,36, 460,29 и 413,23 нм. Участвующие d -орбитали являются водородоподобными. Известно, что терм $1s^2 2p \ ^2P$ лежит при 670,78 нм над основным термом $1s^2 2s \ ^2S$. Каков потенциал ионизации нейтрального атома в его основном состоянии?

14.21. Альтернативным методом измерения потенциала ионизации является метод, в котором атом подвергается воздействию высокоэнергетического монохроматического излучения и измеряется кинетическая энергия или скорость испускаемых им электронов (напомним задачу 13.12). Если свет с длиной волны 58,4 пм от гелиевой разрядной лампы направлен на образец криптона, то электроны испускаются со скоростью $1,59 \cdot 10^6$ м/с. То же самое излучение высвобождает

электроны из пара рубидия со скоростью $2,45 \cdot 10^6$ м/с. Каковы потенциалы ионизации этих двух атомов?

14.22. Насколько потенциал ионизации дейтерия отличается от потенциала ионизации обычного атома водорода?

14.23. Ряд Клебша — Гордана часто неожиданно обнаруживает себя при рассмотрении атомов и молекул; он дает быстрый путь получения разрешенных угловых моментов сложных систем. В качестве первого примера используйте его для того, чтобы решить, какими значениями квантового числа полного углового момента j и какой величиной полного углового момента обладает единственный электрон с $l=3$.

14.24. Предположим, что электрон представляет собой часть молекулы, которая вращается с угловым моментом, соответствующим квантовому числу $J_{\text{моi}}=20$. Каковы разрешенные угловые моменты системы в целом?

14.25. Объект вращается в пространстве с угловым моментом, соответствующим квантовому числу j_1 . Внутри вращающегося объекта находится другой объект, вращающийся с угловым моментом, соответствующим квантовому числу j_2 . Объекты могут быть макроскопическими (в этом случае j_1 и j_2 могут быть исключительно большими, как для урагана «торнадо» на Земле), но мы ограничимся микроскопическими объектами и небольшими моментами. Если а) $j_1=5$, $j_2=3$ и б) $j_1=3$, $j_2=5$, какие значения может принимать квантовое число полного углового момента и какие значения разрешены для полного углового момента составной системы?

14.26. При нагревании атомов калия возникает характеристическое фиолетовое излучение, ему соответствует длина волны 770 нм. При более внимательном рассмотрении линии видно, что она составлена из двух близлежащих компонент: одной при 766,70 нм и другой при 770,11 нм. Дайте объяснение этому наблюдению и получите возможную количественную информацию.

14.27. Предположите, что атом имеет: а) два, б) три и в) четыре электрона на различных орбиталях. Какие значения квантового числа полного спина S может принимать атом? Какова должна быть мультиплетность в каждом случае?

14.28. Какие значения J могут быть обусловлены следующими термами: 1S , 2P , 3P , 3D , 2D , 1D , 4D ? Сколько состояний (различающихся по M_J) может быть на каждом уровне?

14.29. Какие (электрические дипольные) переходы разрешены между термами, перечисленными в предыдущей задаче?

14.30. Запишите возможные обозначения термов для следующих атомных конфигураций: а) $\text{Li}(1s^2)2s$, б) $\text{Na}(1s^2 2s^2 2p^6)3p$, в) $\text{Sc}(1s^2 \dots)3d$, г) $\text{Br}(1s^2 \dots)4p^5$. В каждом случае конфигурация в скобках обозначает заполненные внутренние оболочки и подоболочки.

14.31. Рассчитайте напряженность магнитного поля, которая необходима в эксперименте Зеемана для того, чтобы вызвать расщепление в 1 см^{-1} между состояниями терма 1P .

14.32. Рассчитайте величину g -фактора Ланде для а) синглетного терма, б) терма, в котором J имеет свое максимальное значение для $L=4$ и $S=2$, и в) терма, в котором J имеет свое минимальное значение для $L=4$ и $S=2$.

14.33. Рассчитайте форму аномального эффекта Зеемана, возникающего в том случае, если к атому, в котором воздействию подвергается переход $^3S \rightarrow ^3P$, приложено магнитное поле 4,0 Т (40 кГс).

15 Строение молекул

Изучаемые вопросы

После тщательного изучения этой главы вы сможете:

1. Описать основы *теории молекулярных орбиталей* для молекулярного иона водорода (стр. 510).
2. Описать построение *связывающих и разрыхляющих (антисвязывающих) орбиталей* и объяснить причину их стабилизации или дестабилизации (стр. 512).
3. Объяснить значение *электронной пары* в химическом связывании (стр. 515).
4. Описать строение *гомоядерных двухатомных молекул* на основе теории молекулярных орбиталей (стр. 516).
5. Определить и интерпретировать *интеграл перекрывания* (стр. 518).
6. Обрисовать строение *гетероядерных двухатомных молекул* (стр. 524) и объяснить смысл *ковалентной, полярной и ионной связей* (стр. 527).
7. Описать *гибридизацию орбиталей* (стр. 530).
8. Объяснить строение воды, аммиака и метана на основе теории молекулярных орбиталей (стр. 534—537).
9. Описать строение *двойных и тройных связей* (стр. 537, 538).
10. Объяснить причину *ароматической стабильности* (стр. 539).
11. Описать основы *полосатой структуры металлов* (стр. 541) и объяснить их электропроводность (стр. 543).
12. Обрисовать *теорию кристаллического поля* комплексов переходных металлов и объяснить термины *низкоспиновый* и *высокоспиновый комплексы* (стр. 544—546).
13. Обрисовать *теорию молекулярных орбиталей* комплексов переходных металлов (стр. 547).
14. Сформулировать основы *теории валентных связей* (стр. 550) и написать волновые функции для молекулы водорода и бензола (стр. 552).
15. Описать *ионно-ковалентный резонанс* и *резонанс* между структурами Кекуле (стр. 553).

Введение

Принципиальная цель физической химии состоит в том, чтобы объяснить строение молекул и силу химических связей. Теория *валентности* объясняет причины, почему атомы образуют разное

число связей, почему эти связи располагаются в трехмерном пространстве, образуя молекулу определенной геометрии, и почему сила связей между атомами меняется при переходе от одной молекулы к другой. Адекватная теория валентности должна объяснить эти особенности как качественно, так и количественно. Она должна также объяснить, почему такую важную роль в химии играют *электронные пары*. Мы увидим, что основой теории валентности является квантовая теория, которая так сильно развилась, что в настоящее время с помощью ЭВМ можно правильно и с большой точностью предсказать строение не слишком сложных молекул.

В предыдущей главе в качестве простейшей частицы был рассмотрен атом водорода и описание сложных атомов основывалось на данных, полученных при его изучении. Тот же метод будет использован и здесь. На примере наиболее простой молекулы, молекулярного иона водорода H_2^+ , мы выявим существенные особенности строения молекул, а затем обсудим более сложные и химически более интересные частицы.

15.1. Стрoение молекулярного иона водорода

Молекула-ион водорода состоит из трех частиц: двух протонов и одного электрона. Протоны отталкивают друг друга, но притягивают электрон. Стабильность частицы должна объясняться балансом между кинетической энергией и энергиями отталкивания и притяжения. Точное уравнение Шредингера должно относиться к трем частицам одновременно, однако природа этих частиц дает возможность использовать упрощение, известное как *приближение Борна — Оппенгеймера*.

В приближении Борна — Оппенгеймера используется тот факт, что оба протона по массе значительно больше одного электрона (приблизительно в 2000 раз). Поэтому ядра движутся гораздо медленнее, чем электрон, и могут рассматриваться как фиксированные, а электрон движется во всем объеме молекулы. Точный расчет показывает, что в то время, как электроны проходят расстояние 1 м, ядра передвигаются лишь на 1 мм, и ошибка, связанная с предположением, что ядра находятся на фиксированном расстоянии друг от друга, очень мала. В иных молекулах, чем H_2^+ , ядра даже тяжелее и приближение еще более приемлемо. Таким образом, приближение Борна — Оппенгеймера предполагает, что движением ядер можно пренебречь и что достаточно рассмотреть лишь движение и распределение электронов при статическом положении ядер. Это упрощает проблему описания иона H_2^+ , сводя ее к уравнению Шредингера для одной частицы — электрона в электростатическом поле двух стационарных протонов.

Потенциальная энергия электрона в поле двух протонов равна

$$V = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right), \quad (15.1.1)$$

где r_A и r_B — расстояния от ядер А и В. Выражение для потенциальной энергии можно подставить в уравнение Шредингера

$$(-\hbar^2/2m_e)\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

и получить точное решение. Этот метод, однако, не совсем позволяет исследовать форму и энергию орбиталей, и поэтому мы будем использовать более приближенный подход.

Теория молекулярных орбиталей H_2^+ . Когда электрон находится очень близко к ядру А, член $1/r_A$ значительно больше, чем $1/r_B$, и поэтому потенциальная энергия электрона уменьшается от V [уравнение (15.1.1)] до $-(e^2/4\pi\epsilon_0)(1/r_A)$. Тогда уравнение Шредингера превращается в уравнение для одного атома водорода, основное состояние которого описывается орбиталью ψ_{1s} с центром на ядре А; обозначим ее как $1s_A$. В то же время, если электрон находится близко к ядру В, потенциальная энергия уменьшается от полной величины V до члена, пропорционального $1/r_B$, и уравнение Шредингера превращается в уравнение для атома водорода В, в основном состоянии которого электрон находится на $1s_B$. Основываясь на этом, общее распределение электрона может быть описано волновой функцией

$$\psi \approx 1s_A + 1s_B. \quad (15.1.2)$$

Это соответствует сказанному выше, поскольку, когда электрон находится близко к А, его расстояние от В велико, амплитуда функции $1s_A$ мала, и поэтому волновая функция точно соответствует $1s_A$ (рис. 15.1). И наоборот, когда электрон находится близко к В, он далеко отстоит от А, амплитуда $1s_A$ в этой точке мала и волновая функция — это почти чистая функция $1s_B$.

Волновая функция в уравнении (15.1.2) подобна атомной орбитали, но распространяется на всю мо-

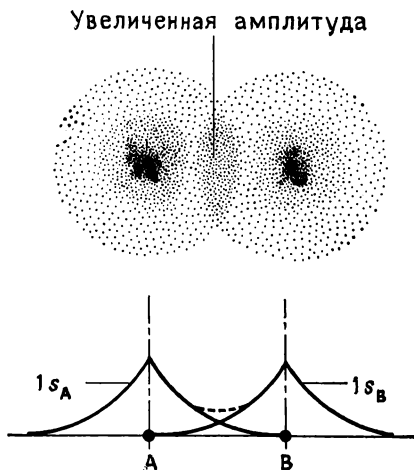


Рис. 15.1. Перекрывание орбиталей, приводящее к связыванию в молекулярном ионе водорода.

лекулу и поэтому называется *молекулярной орбиталью*. Поскольку молекулярная орбиталь (МО) образуется сложением двух атомных орбиталей [уравнение (15.1.2)], это приближение известно под названием *линейной комбинации атомных орбиталей* или метода ЛКАО. Отметим, что точное решение также дает молекулярные орбитали, распространяющиеся по всему ядерному остову молекулы, и ЛКАО является только приближением.

Молекулярная орбиталь, задаваемая уравнением (15.1.2), определяет распределение электрона. Согласно интерпретации Борна (стр. 435), вероятность обнаружить электрон в объеме $d\tau$ в точке \mathbf{r} пропорциональна $\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\tau$, и поэтому распределение электрона в молекуле пропорционально

$$(1s_A + 1s_B)^2 d\tau = (1s_A)^2 d\tau + (1s_B)^2 d\tau + 2(1s_A)(1s_B) d\tau.$$

(Напомним, что $1s_A$ — это сокращенное обозначение $\psi_{1s}(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} отмеряется от А). Это распределение можно проанализировать следующим образом.

В области вблизи А амплитуда $1s_B$ мала и вероятность нахождения здесь электрона определяется в основном $(1s_A)^2$: в этом случае ситуация напоминает изолированный атом водорода и вероятность падает экспоненциально с увеличением расстояния. В области вблизи В вероятность нахождения в основном определяется $(1s_B)^2$ и ситуация аналогична предыдущей. Очень важная особенность МО проявляется при исследовании вероятности нахождения электрона в области между ядрами, где обе атомные орбитали имеют примерно одинаковую амплитуду. Согласно приведенному выше выражению, вероятность найти электрон в этой области равна сумме вероятности того, что он был бы там, если бы принадлежал атому А [дается величиной $(1s_A)^2$ в этой области], плюс вероятность того, что он был бы там, если бы принадлежал атому В [дается величиной $(1s_B)^2$], плюс — и это очень важный момент — *дополнительная* вероятность, пропорциональная $2(1s_A)(1s_B)d\tau$, которая обусловлена третьим членом в выражении для $\psi^2 d\tau$. Следовательно, вероятность нахождения электрона в межъядерной области увеличена по сравнению с той, какую можно было бы ожидать, если бы мы просто имели атом водорода на том же расстоянии от данной точки (рис. 15.1).

Причина такого поведения состоит в конструктивной интерференции волновых функций. Каждая из них в межъядерной области имеет положительную амплитуду, и поэтому общая амплитуда увеличивается. Мы постоянно будем сталкиваться с тем фактом, что электроны «необычным образом» накапливаются в области перекрывания и конструктивной интерференции атомных орбиталей.

Часто дают следующее объяснение силы связей. Накопление электронной плотности в межъядерной области приводит к такому положению электронов, в котором они могут электростатически

взаимодействовать с обоими положительными ядрами. Это понижает энергию молекулы и обуславливает ее стабильность.

К сожалению, такое простое изящное объяснение, по-видимому, не корректно в случае H_2^+ (по крайней мере), поскольку сдвиг электронов от ядер в межъядерную область *повышает* их потенциальную энергию. Современное объяснение более хитроумно и не совсем ясно, как оно следует из простого метода ЛКАО, рассматриваемого здесь. Главное в этом объяснении состоит в том, что в то время, как электроны сдвигаются в межъядерную область, атомные орбитали «сморщиваются», приближаясь к соответствующим им ядрам. Это увеличивает электронно-ядерное притяжение в большей степени, чем оно уменьшается при заполнении межъядерной области, и поэтому потенциальная энергия значительно понижается. При таких изменениях кинетическая энергия электрона также изменяется, но общий эффект состоит в преобладании увеличения электронно-ядерного притяжения, и это главная причина понижения энергии электрона в молекуле, объясняющая силу связи в H_2^+ .

Мы должны иметь в виду такое объяснение. Во многих руководствах химическое связывание объясняется стабилизацией, обусловленной увеличением электронно-ядерного притяжения из-за накопления электронов в «области связывания» между ядрами. Точные расчеты H_2^+ показывают, что это мнение несостоятельно, однако оно все-таки может быть верным для более сложных молекул, для которых такие детальныe расчеты еще не были проведены. Когда электроны концентрируются между ядрами, они обычно считаются связывающими электронами. Поэтому при дальнейшем обсуждении *мы приписываем силу химических связей накоплению электронной плотности в области связывания* и оставляем открытым вопрос о том, обусловлена ли эта сила в молекулах более сложных, чем H_2^+ , «сморщиванием» соответствующих орбиталей или простым изменением ядерно-электронного взаимодействия вследствие накопления электронной плотности в межъядерной области.

Связывающие и разрыхляющие орбитали. Орбиталь $1s_A + 1s_B$ образуется путем конструктивной интерференции двух волновых функций, амплитуды которых везде положительны. Электрон, занимающий эту орбиталь, имеет более низкую энергию, чем в случае его нахождения у изолированного атома водорода, и этого понижения энергии более чем достаточно, чтобы перекрыть ядерно-ядерное отталкивание на не очень коротких межъядерных расстояниях. На рис. 15.2 показана зависимость общей энергии от межъядерного расстояния при условии, что ядра рассматриваются как неподвижные при всех расстояниях между ними. Эта кривая называется *кривой потенциальной энергии молекулы*. На кривой имеется мини-

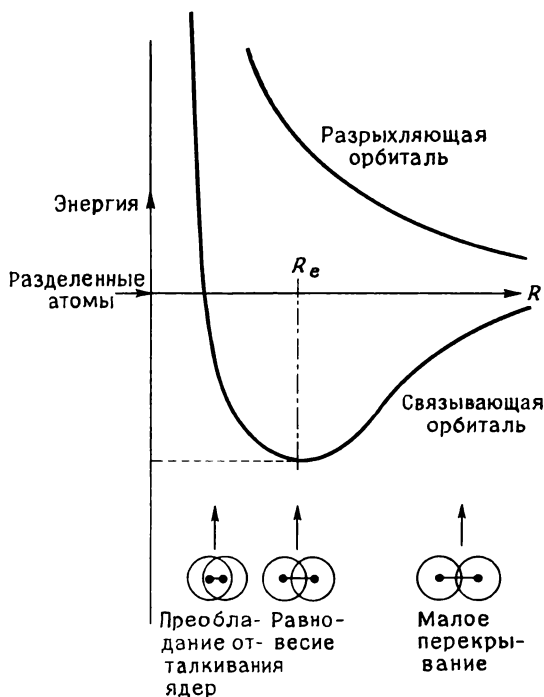


Рис. 15.2. Кривая потенциальной энергии для молекулярного иона водорода. (Кривая, относящаяся к разрыхляющей орбитали, обсуждается позднее.)

мум, поскольку на более коротких расстояниях ядерное отталкивание преобладает над понижением электронной энергии. Молекула имеет стабильную конформацию, когда межъядерное расстояние равно равновесной величине R_e . Поэтому структура частицы H_2^+ соответствует единственному электрону на *связывающей молекулярной орбитали* $1s_A + 1s_B$ с межъядерным расстоянием R_e . Расчет такой модели дает минимум при $R_e = 130$ пм, и рассчитанное понижение энергии ниже энергии изолированных H плюс H^+ , т. е. *энергия диссоциации*, составляет 0,9 эВ (87 кДж/моль). Экспериментально определены величины 106 нм и 2,6 эВ, т. е. такой грубый расчет хотя и неточен, но не абсурден.

Связывающая МО образуется путем конструктивной интерференции двух атомных орбиталей. Можно представить себе соединение двух атомов с образованием МО $1s_A - 1s_B$. Это согласуется с аргументацией, использованной при построении связывающей МО, так как, когда электроны находятся около каждого ядра, это почти чистая атомная орбиталь. Почему же в таком случае сначала не была выбрана эта МО? На этот вопрос можно ответить,

рассмотрев распределение орбитали. Вероятность распределения дается выражением

$$(1s_A - 1s_B)^2 d\tau = (1s_A)^2 d\tau + (1s_B)^2 d\tau - 2(1s_A)(1s_B) d\tau.$$

Главное различие между таким распределением и распределением связывающей орбитали обусловлено третьим членом, который наиболее сильно влияет на электронную плотность в межъядерной области (поскольку в этой области $1s_A$ и $1s_B$ имеют заметные амплитуды, их произведение относительно велико). Происходит *вычитание* электронной плотности, и поэтому электронная плотность в межъядерной области уменьшается (рис. 15.3). На самом деле в плоскости, проходящей через середину связи (где $1s_A$ и $1s_B$ имеют равные амплитуды), происходит полная деструктивная интерференция, и в орбитали появляется узел. Электрон, занимающий эту орбиталь, не находится в области основного связывания и имеет большую энергию, чем в изолированном атоме водорода. По этой причине такая МО называется *разрыхляющей* (антисвязывающей) *орбиталью*, и занимающий ее электрон вызывает тенденцию к разрыву связи (рис. 15.2, верхняя кривая потенциальной энергии).

Теперь необходимо создать некоторую систему обозначения молекулярных орбиталей. Обе орбитали образованы наложением s -орбиталей, и как связь, так и «антисвязь» имеют цилиндрическую симметрию по отношению к межъядерной оси. Связи такой формы называются σ -связями (сигма-связи). Связывающая орбиталь обоз-

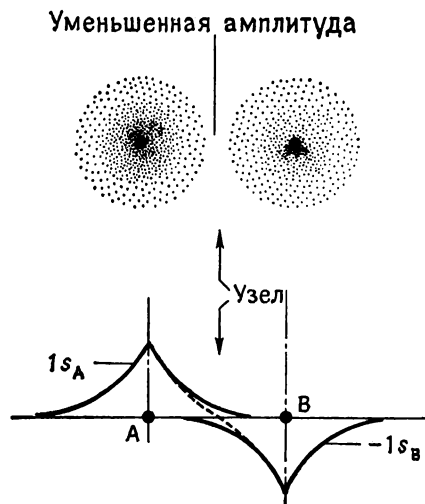


Рис. 15.3. Образование разрыхляющей орбитали.

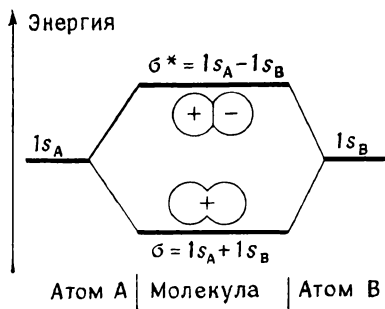


Рис. 15.4. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей, образованных из $1s$ -орбиталей.

начается как σ , а разрыхляющая — как σ^* . Эти обозначения и диаграмма относительных энергий связывающей и разрыхляющей орбиталей даны на рис. 15.4.

15.2. Стрoение двухатомных молекул

Сразу после того, как в предыдущей главе было установлено строение атома водорода, был введен *ауфбау-принцип*, который дает способ размещения электронов по имеющимся атомным орбиталям. Для двухатомных молекул, образованных одинаковыми атомами, т. е. для так называемых *гомоядерных двухатомных молекул*, аналогия самая прямая: устанавливаются возможные молекулярные орбитали, а затем на них размещаются электроны таким путем, чтобы получить низшую энергию и удовлетворить принципу Паули, согласно которому ни на одной орбитали не может быть более двух электронов.

Молекула водорода. В случае молекулы водорода ауфбау-принцип выражается очень просто. Два электрона нужно поместить на молекулярные орбитали. Имеются 1σ - и $1\sigma^*$ -орбитали (рис. 15.5, а), и самая низкая энергия достигается тогда, когда оба электрона находятся на связывающей орбитали. Поэтому конфигурация будет $1\sigma^2$. Поскольку оба электрона находятся на одной орбитали, они должны иметь противоположные спины. Таким образом, в основном состоянии молекулы водорода образуется связь, осуществляемая парой электронов. *Важный смысл спаривания спинов состоит не только в самом факте образования электронной пары, но и в способе, по которому наилучшим образом может быть осуществлено пространственное размещение электронов.* Важное значение электронных пар прослеживается во всей теории связи.

С помощью тех же доводов можно показать, почему двухатомный гелий He_2 нестабилен. Молекула обладает четырьмя электронами; имеющиеся МО, образованные перекрыванием двух $1s$ -орбиталей гелия,— это 1σ и $1\sigma^*$. Первые два электрона находятся на 1σ со спаренными спинами. Следующий не может присоединиться к ним из-за принципа Паули и поэтому должен заселять разрыхляющую орбиталь $1\sigma^*$ (рис. 15.5, б). Это приводит к ослаблению связи, обусловленной первой парой. Четвертый электрон занимает $1\sigma^*$ -орбиталь с противоположным спином. При этом молекула

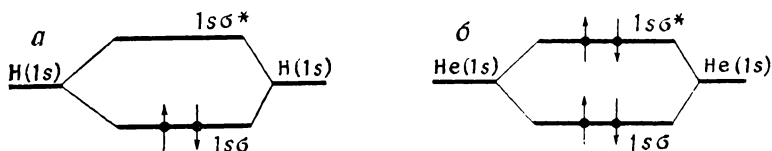


Рис. 15.5. Электронное строение H_2 (а) и He_2 (б).

имеет одну полную связь и одну полную «антисвязь». Их эффекты компенсируются (на самом деле «антисвязь» немного превосходит связь), и молекула He_2 менее стабильна по сравнению с двумя отдельными атомами. Если один из атомов гелия возбужден до более высокого состояния (например, когда $1s$ -электрон промотируется на $2s$ -орбиталь), только что представленные доводы неверны, так как образующаяся молекула имеет конфигурацию $1s\sigma^2 1s\sigma^* 2s\sigma$, где $2s\sigma$ — орбиталь, образованная из $2s$ -орбитали. Разрыхляющий эффект $1s\sigma^*$ недостаточен, чтобы перекрыть связывающий эффект $1s\sigma^2$, и поэтому молекула $\text{He}\dots\text{He}^*$ существует до тех пор, пока она не отдаст свою энергию путем излучения или столкновения. Такие слабосвязанные димеры благородных газов были обнаружены.

Гомоядерные молекулярные орбитали. Мы видели, что комбинация двух $1s$ -орбиталей может дать связывающую и разрыхляющую орбитали. То же справедливо для $2s$ -орбиталей. У элементов второго периода $1s$ -орбитали находятся очень близко от ядра, и вследствие этого они перекрываются лишь в малой степени и дают небольшой вклад в энергию связывания. $2s$ -Орбитали распространяются на значительную область пространства, и перекрывание велико. Поэтому образуемые ими МО дают заметный вклад в энергию двухатомных молекул элементов второго периода ($3s$ -орбитали играют такую же роль в двухатомных молекулах элементов третьего периода).

В двухатомных молекулах элементов второго периода необходимо предположить перекрывание $2p$ -орбиталей. Это вводит новые характерные особенности.

Вначале рассмотрим перекрывание двух $2p_z$ -орбиталей, которые направлены вдоль межъядерной оси. Они очень сильно перекрываются таким способом, который приводит к конструктивной интерференции и значительному накоплению электронной плотности между ядрами (рис. 15.6, *a*). Они могут также интерферировать деструктивно, давая узловую плоскость посередине межъядерного расстояния. Первое перекрывание приводит к образованию сильно связывающей МО, второе — сильно разрыхляющей МО. Обе МО имеют цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси и поэтому являются σ -орбиталями. Их обозначают $2p\sigma$ и $2p\sigma^*$, чтобы отличать от $2s\sigma$ -орбиталей.

Области максимальной амплитуды $2p_x$ - и $2p_y$ -атомных орбиталей находятся вне этой оси; тем не менее две $2p_x$ -орбитали разных атомов могут перекрываться, давая конструктивную интерференцию и увеличенную электронную плотность в общей области межъядерной оси, но вне самой оси, т. е. главной области связывания. Они могут также перекрываться путем деструктивной интерференции, и в этом случае электронная плотность находится вне оси. Первый способ перекрывания дает связывающую МО, последний—

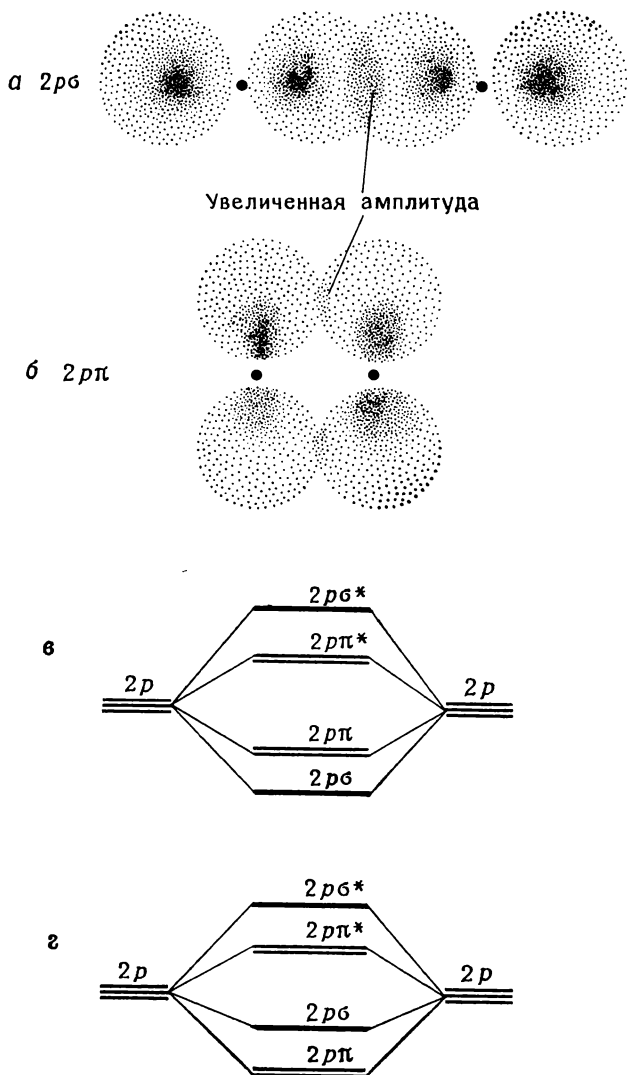
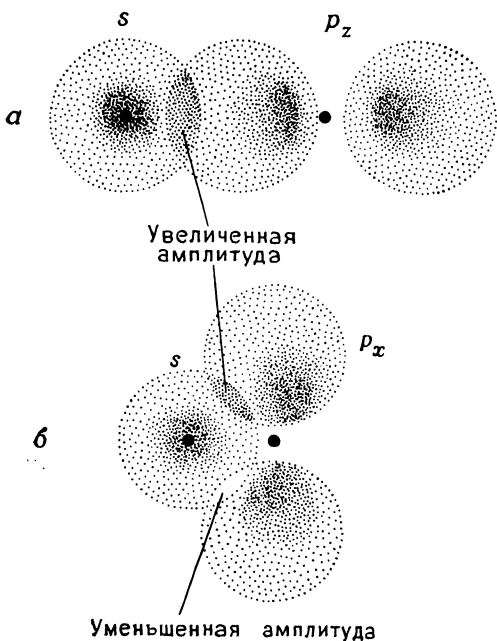


Рис. 15.6. Образование $2p\sigma$ -орбитали (а) и $2p\pi$ -орбитали (б); в — приближенное расположение по энергии; г — найденная последовательность энергетических уровней.

разрыхляющую МО, но обе МО слабее, чем в случае σ -орбитали, так как накопление электронной плотности происходит вдали от оптимальных положений. Кроме того, электронная плотность не имеет цилиндрической симметрии (рис. 15.6, б), как в случае σ -орбитали, и поэтому распределение электронной плотности как качественно, так и количественно иное. Эта разница отражена в обозначении таких орбиталей: когда МО образуется боковым перекрытием p -орбиталей, она называется π -орбиталью. Связывающая и разрыхляющая комбинации называются соответственно $2p\pi$ - и $2p\pi^*$ -орбиталями. Разность энергий этих двух комбинаций схематически показана на рис. 15.6, в, но эти энергии меняются от молекулы к молекуле вследствие электрон-электронных взаимодействий. На деле выходит, что в ряде случаев эти электрон-электронные взаимодействия изменяют последовательность энергетических уровней, так что более приемлема картина, изображенная на рис. 15.6, г. Истинное расположение зависит от типа молекулы, как мы увидим ниже, и точную последовательность энергетических уровней получают или путем расчета, или с использованием разных видов спектроскопии. Особенно четкое изображение этих глубоко лежащих энергетических уровней дает фотоэлектронная спектроскопия (гл. 18, т. 2).

s, p -Перекрытие и интеграл перекрытия. До сих пор речь шла о связях, образованных перекрытием двух s -орбиталей или двух



p -орбиталей, и ничего не говорилось о возможности s, p -перекрытия. Одна из причин состояла в том, что *сильные связи образуются при перекрытии атомных орбиталей примерно одинаковой энергии*. В гомоядерных двухатомных молекулах энергии $2s$ -орбиталей близки друг другу, как и энергия $2p$ -орбиталей, поэтому мы выделяем в наибольший вклад в различные связи. В принци-

Рис. 15.7. Перекрытие s - и p -орбиталей.

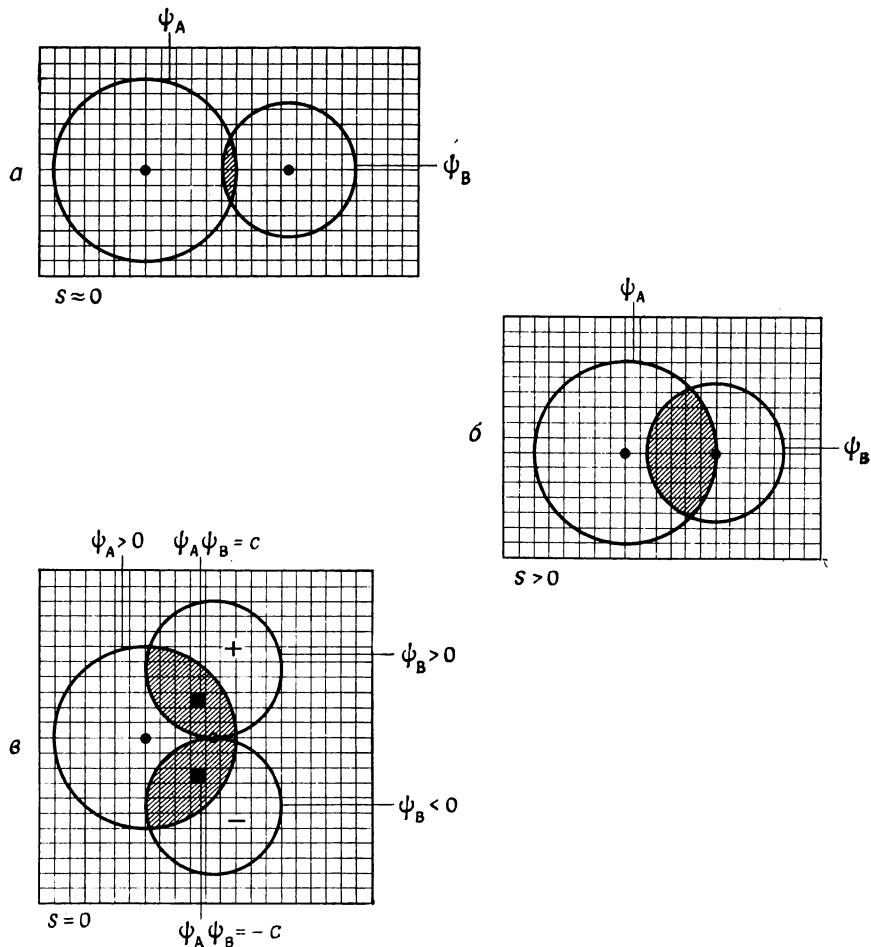


Рис. 15.8. Интеграл перекрытия.

а) $S \approx 0$, так как орбитали удалены друг от друга; б) S — существенная величина; в) $S = 0$, так как положительная область перекрытия компенсируется отрицательной областью.

пе ничто не препятствует образованию связей путем перекрытия s - и p -орбиталей (например, связей O—H в воде и связей C—H в углеводородах), и, когда оно происходит, возникают σ -связи типа показанной на рис. 15.7, а. Мы рассмотрим эту ситуацию более подробно, когда перейдем к многоатомным молекулам. Однако связывания не произойдет, если пытаться перекрыть орбитали так, как показано на рис. 15.7, б. Хотя на самом деле две орбитали «перекрываются» в разговорном смысле слова, в одной области их амплитуды интерферируют конструктивно, а в другой — деструк-

тивно в точно такой же степени, и общее накопление электронной плотности в одной области компенсируется ее исчезновением в другой. Такое взаимодействие не приводит ни к общему связыванию, ни к общему «антисвязыванию», т. е. не вносит никакого вклада в силу связей.

Сила любой связи зависит от степени перекрывания между орбиталями. Мерой ее является *интеграл перекрывания* S , который определяется следующим образом:

$$S = \int \psi_A(\mathbf{r}) \psi_B(\mathbf{r}) d\tau. \quad (15.2.1)$$

Если атомная орбиталь А (ψ_A) мала, а орбиталь В (ψ_B) велика и наоборот, то произведение их амплитуд везде мало, и интеграл — сумма этих произведений — небольшой (рис. 15.8, а). Если ψ_A и ψ_B в одной и той же области пространства велики, то их произведение в точках этой области велико, и интеграл S может быть большим. Это иллюстрируется перекрыванием двух $1s$ -орбиталей на рис. 15.8, б.

Теперь рассмотрим интеграл перекрывания для случая на рис. 15.8, в, когда $1s$ -орбиталь перекрывается с $2p$ -орбиталью сбоку. В некоторой точке \mathbf{r}_1 произведение $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2p}(\mathbf{r}_1)$ может быть достаточно заметным. Однако существует симметричная точка \mathbf{r}'_1 , в которой это произведение имеет точно такую же величину, но противоположно по знаку (рис. 15.8, в). Когда берется интеграл, эти два вклада складываются, и сумма равна нулю. Каждой точке в верхней половине диаграммы соответствует точка, компенсирующая ее в нижней половине. Следовательно, интеграл S равен нулю. Стремление перекрывания к нулю в этом случае соответствует нашему заключению о стремлении к нулю общего эффекта связывания при таком расположении орбиталей.

Величина интеграла перекрывания — хороший указатель силы связей, образованных разными орбиталями; типичное значение S для эффективного связывания лежит в интервале $0,2-0,3$.

Пример (вопрос 5). Рассчитайте величину перекрывания между двумя $1s$ -орбиталями в молекуле водорода.

Метод. Из таблиц интегралов перекрывания находим, что

$$S = \left[1 + (R/a_0) + \frac{1}{3} (R^2/a_0^2) \right] \exp(-R/a_0).$$

Подставляем равновесную длину связи $R=74,16$ пм и используем $a_0=53$ пм.

Ответ. $S = (1 + 1,399 + 0,653) \times (0,247) = 0,753$.

Комментарий. Этот интеграл перекрывания больше типичной величины для связанных атомов, так как два атома водорода в H_2 расположены очень близко друг к другу.

Конфигурации двухатомных молекул. Энергии атомов располагаются так, как указано слева и справа на рис. 15.9. Установив эти

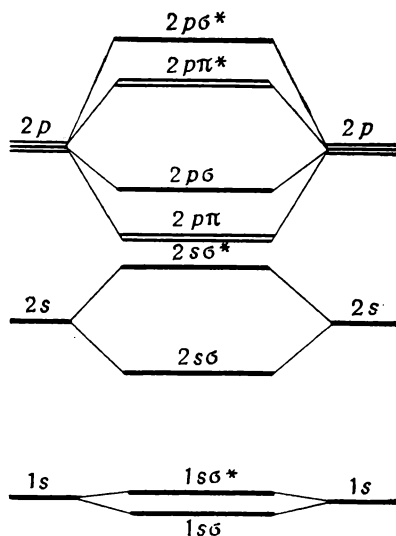


Рис. 15.9. Энергии молекулярных орбиталей для гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода.

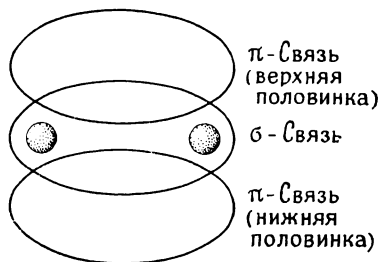


Рис. 15.10. Структура двойной связи.

энергии, можно непосредственно определить положение всех молекулярных орбиталей, которые могут образоваться; они обозначены горизонтальными линиями в центральной части диаграммы. Необходимо подчеркнуть, что энергетические уровни имеют совершенно определенные значения, и при точной работе они должны быть рассчитаны с помощью модифицированного метода самосогласованного поля, описанного в предыдущей главе. Однако и приведенные орбитали могут служить основой для обсуждения двухатомных молекул, как мы сейчас увидим.

Чтобы выяснить электронную конфигурацию любой двухатомной молекулы, на молекулярных орбиталях, показанных на рис. 15.9, нужно разместить соответствующее число электронов. Для двухатомных молекул, состоящих из атомов с атомным номером Z , характерно наличие $2Z$ электронов.

Процедуру можно проиллюстрировать на примере N_2 , имеющего 14 электронов. Первый электрон размещается на самой нижней МО; это $1s\sigma$ -орбиталь. Он может объединиться со вторым электроном, если спины спариваются. Еще два электрона к ним подсоединиться не могут и поэтому занимают следующую низшую орбиталь, т. е. $1s\sigma^*$. Последующие пары занимают соответственно $2s\sigma$ -, $2s\sigma^*$ - и $2p\pi$ -орбитали. Уровень $2p\pi$ на самом деле представляет собой пару орбиталей, одна из которых образована $2p_x$ -пере-

крыванием, а другая — $2p_y$ -перекрыванием. На этих орбиталях могут находиться четыре электрона, по паре на каждой, и, следовательно, уже размещено 12 электронов. Последние два занимают $2p\sigma$ -орбиталь. Поэтому конфигурация молекулы азота будет $1s\sigma^2 1s\sigma^*2 2s\sigma^2 2s\sigma^*2 2p\pi^4 2p\sigma^2$.

Смысл этой конфигурации состоит в следующем. Мы можем подсчитать число связей, удерживающих атомы вместе. $1s\sigma$ -Орбиталь заполнена и считается связывающей; но ее связывающий эффект аннулируется эффектом заполненной $1s\sigma^*$ -«антисвязи». Аналогично компенсируются заполненные $2s\sigma$ -связи и $2s\sigma^*$ -«антисвязи». Заполненная $2p\sigma$ -связь не сокращается, так как соответствующая «антисвязь» не занята; то же справедливо для двух $2p\pi$ -связей. Следовательно, общее число связей равно трем. Это очень хорошо согласуется с химической точкой зрения на связь в молекулярном азоте, представляющем собой молекулу с тройной связью, которая в старой литературе обозначалась как $N\equiv N$.

Молекула O_2 ($2Z=16$) имеет на два электрона больше, и они могут занимать разрыхляющую $2p\pi^*$ -орбиталь. Поэтому ее конфигурация будет $\dots 2p\pi^4 2p\sigma^2 2p\pi^{*2}$, и наличие еще одной заполненной «антисвязи» означает, что общее число связей равно двум. Это согласуется с классическим взглядом на кислород как на молекулу с двойной связью и формулой $O=O$. Отметим, что данная двойная связь — это простая σ -связь плюс простая π -связь: такова обычная структура двойной связи (рис. 15.10).

Молекула O_2 более успешно описывается молекулярно-орбитальной картиной. Это выясняется, когда возникает вопрос, какая из $2p\pi^*$ -орбиталей занята электронами. Рассмотрение энергии показывает, что лучшим размещением является $2p_{x\pi}^* 2p_{y\pi}^*$, а не $(2p_{x\pi}^*)^2$, так как в первом случае электроны отстоят дальше друг от друга и меньше отталкиваются. Но, поскольку в этом случае два электрона занимают разные по пространственному положению орбитали, принцип Паули больше не предписывает им иметь противоположные спины. Выходит, что *электроны с параллельными спинами имеют более низкую энергию, чем соответствующая пара с противоположными спинами (правило Гунда*)*, т. е. для O_2 предсказывается пара электронов с одинаковым спином, а следовательно, и структура с результирующим спиновым моментом

* Правило Гунда пока еще полностью не обосновано, но главная причина состоит в том, что электроны с одинаковой спиновой ориентацией имеют внутреннюю тенденцию избегать друг друга. Это можно показать, предположив, что электрон 1 занимает орбиталь ψ_a , а электрон 2 — орбиталь ψ_b ; тогда волновая функция должна быть записана как $\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)$, если это приемлемо квантовомеханически. Если бы электроны достигали друг друга в точке r_1 , то они бы достигали друг друга и в точке r_2 , и при $r_1=r_2$ волновая функция стремилась бы к нулю вследствие сокращения двух ее частей. Тенденция избежать этого называется *спиновой корреляцией*.

том. Мы уже видели, что спин обуславливает магнитный момент (стр. 493), и поэтому предсказывается, что молекула O_2 должна быть магнитной. Это установленный факт: жидкий кислород притягивается к магниту, это превосходно подтверждает правильность простого молекулярно-орбитального описания его структуры в целом.

Молекулярный фтор ($2Z=18$) имеет конфигурацию $...2p\pi^{*4}$, и дополнительные два электрона, занимая разрыхляющую орбиталь, уменьшают общее число связей на одну. Поэтому F_2 — молекула с одной связью в соответствии с классическим химическим взглядом, и сила этой связи мала (энергия ее диссоциации меньше 2,7 эВ, тогда как для N_2 она равна 9,8 эВ). Молекулярный неон ($2Z=20$) имеет еще два электрона. Они занимают $2p\sigma^*$ -орбиталь и полностью компенсируют связывание. Молекула Ne_2 нестабильна, так как ее атомы не удерживаются вместе, поскольку суммарного связывания нет. Это полностью соответствует одноатомной природе основного состояния неона и его аналогов по группе VIII периодической таблицы.

Другая информация, которая непосредственно получается из диаграммы связывания, состоит в выяснении вопроса: более или менее сильные связи существуют в ионных соединениях (например, N_2^+ и N_2^-) по сравнению с нейтральными молекулами? К этому вопросу мы вернемся в задачах.

Дополнительные замечания о системе обозначений. В случае гомоядерных двухатомных молекул символы σ и π обычно имеют индексы g или u . Эти индексы обозначают симметрию орбиталей следующим образом. Рассмотрим любую точку внутри гомоядерной молекулы и отметим, положительна или отрицательна амплитуда орбитали в этой точке. Теперь переместимся из этой точки через центр молекулы по другую его сторону и отметим амплитуду орбитали на таком же расстоянии от центра (рис. 15.11). Если амплитуда та же самая, то используется символ g (от немецкого *gerade* — четный). Если амплитуда имеет противоположный знак, то применяется символ u (от *ungerade* — нечетный). Из рис. 15.11 следует, что σ -орбиталь является g -орбиталью, если она связывающая, но u -орбиталью, если она разрыхляющая. Однако π -орбиталь является u -орбиталью, если она связывающая, и g -орбиталью, если она разрыхляющая. Это более чем альтернатива к значку «*», обозначающему «антисвязывание», так как переходы между связывающими и разрыхляющими уровнями, которые обуславливают возникновение оптических спектров поглощения, подчиняются правилам отбора, выражаемым через g и u (см. т. 2, разд. 18.2).

В другой классификации по симметрии используются обозначения S , P , D и т. д., применяемые при классификации атомных состояний. В случае линейных молекул угловой момент по межъ-

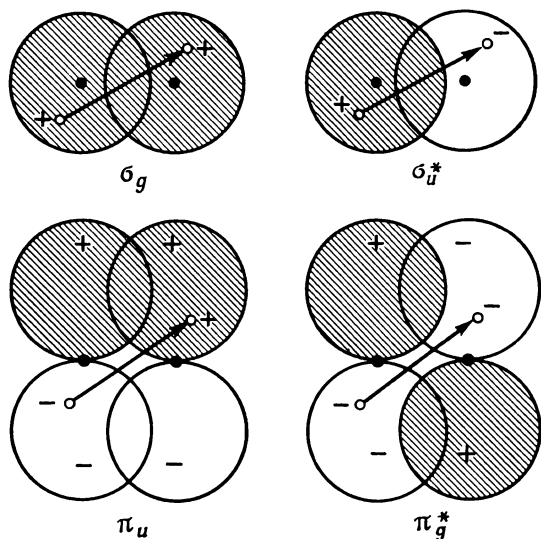
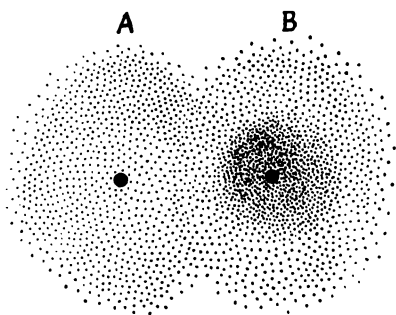


Рис. 15.11. Инверсионная симметрия и g , u -классификация орбиталей.

ядерной оси имеет существенную величину, и, чтобы ее оценить, достаточно подсчитать угловые узлы в орбиталях. Так, у σ -орбитали нет угловых узлов, и занимающий ее электрон не имеет углового момента по межъядерной оси. Электрон на σ^* -орбитали обладает узлом, но это *не угловой* узел, и он не влияет на кривизну волновой функции по межъядерной оси. Поэтому у σ -электрона также нет нулевого углового момента по оси молекулы. В обоих случаях считается, что молекула находится в Σ -состоянии. Электрон на π - или π^* -орбиталях имеет одну единицу углового момента по оси (отметим положение узловой плоскости), и молекула с одним π -электроном находится, как говорят, в Π -состоянии. Если молекула содержит несколько электронов, то нужно просто сложить все угловые моменты, учитывая, что заполненные оболочки и подоболочки не должны иметь суммарного момента. Так, молекула кислорода, которая, как мы видели, содержит два π^* -электрона, могла бы находиться или в Σ -состоянии (электроны движутся в противоположных направлениях), или в Δ -состоянии (электроны движутся вокруг связи в одном направлении). В этом случае известно, что Σ -состояние лежит ниже, следовательно, основное состояние молекулярного кислорода обозначается символом Σ .

Структура гетероядерных двухатомных молекул. Принципиальное изменение при переходе от молекул типа A_2 к *гетероядерным двухатомным молекулам* общей формы AB состоит в изменении энергий атомных орбиталей. Атомные энергетические уровни на



$$\psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B, c_B > c_A$$

В имеет большую тенденцию притягивать электроны, то говорят, что он более *электроотрицателен*, чем атом А. Это обусловлено тем, что орбитали атома В по энергии лежат ниже, вероятно, из-за большего заряда ядра или менее полного экранирования, и электроны в молекуле могут переместиться по направлению к В, чтобы достичь состояния с более низкой энергией. Следовательно, связывающая орбиталь не будет в равной степени распределена по двум ядрам, а преимущественно будет у атома В. Это иллюстрируется на рис. 15.12. *Электроотрицательность* элемента χ обозначает меру его способности притягивать электроны от других частей молекулы: чем больше величина χ , тем больше притягивающая сила элемента. Количественно это выражается или в шкале электроотрицательности Малликена (χ^M), или в шкале Полинга (χ^P). Первая шкала приравнивает электроотрицательность к арифметическому среднему средства к электрону и потенциалу ионизации

Рис. 15.12. Образование полярной связи.

рис. 15.9 были одинаковыми для обоих атомов, но теперь нам нужно выяснить, что произойдет, когда эти энергии различны.

Вначале рассмотрим молекулярные орбитали, которые можно построить из $1s$ -орбиталей двух несхожих атомов. Если атом

Таблица 15.1

Электроотрицательность по Полингу, χ^P

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,6	3,0	3,4	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3,2
K			Ge	As	Se	Br
0,8			2,0	2,2	2,6	3,0
Rb						I
0,8						2,7

Дипольный момент: μ (дебай) = $\chi_A^P - \chi_B^P$.

Ионность (%) = $16|\chi_A^P - \chi_B^P| + 3,5|\chi_A^P - \chi_B^P|^2$.

Ковалентно-ионная энергия резонанса (ΔE) = $(\chi_A^P - \chi_B^P)^2$.

элемента: $\chi^M = \frac{1}{2} (I + E_a)$. В шкале Полинга определение электроотрицательности более расплывчато, но оказывается, что обе шкалы грубо пропорциональны и связаны соотношением $\chi_A^M - \chi_B^M = 2,78 (\chi_A^P - \chi_B^P)$. Электроотрицательности приведены в табл. 15.1. Раз построена шкала электроотрицательности, ее можно использовать для оценки силы связей и *ионности связей* (т. е. процента ионного характера). Чтобы выяснить, как квантовая механика описывает полярные связи, запишем

$$\psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B, \quad (15.2.2)$$

где взвешивающие коэффициенты c_A и c_B не равны. Распределение электрона дается квадратом волновой функции:

$$\psi^2 = c_A^2 (1s_A)^2 + c_B^2 (1s_B)^2 + 2c_A c_B (1s_A)(1s_B).$$

Если $c_B^2 > c_A^2$, то вероятность найти электрон на орбитали атома В больше, чем на орбитали атома А (рис. 15.12).

Пример (вопрос 6). Какова форма волновой функции, описывающей молекулярную орбиталь, на которой электрон 90% времени проводит на орбитали ψ_A атома А и 10% времени — на орбитали ψ_B атома В полярной молекулы АВ? *Метод.* Волновая функция записывается в виде

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B, \quad \text{где } |c_A|^2 = 0,90 \quad \text{и} \quad |c_B|^2 = 0,10.$$

Ответ. Поскольку $|c_A|^2 = 0,90$, $c_A = \pm 0,95$ и поскольку $|c_B|^2 = 0,10$, $c_B = \pm 0,32$. Для связывающей орбитали берем перекрывание в фазе, поэтому $\psi \approx 0,95\psi_A + 0,32\psi_B$.

Комментарий. Перекрытие не учитывалось. Заметим, что вероятность определяется квадратами коэффициентов.

Разрыхляющая орбиталь, образованная из этих атомных орбиталей, также распределена неравномерно между двумя ядрами. Это орбиталь с высокой энергией, и частично ее высокая энергия обусловлена тем, что амплитуда орбитали концентрируется вблизи А, что энергетически менее выгодно. Общая ситуация показана на рис. 15.13. Линия, представляющая связывающую орбиталь, проведена ближе к В, чтобы показать, что занимающий ее электрон располагается ближе к В. Разрыхляющая орбиталь представлена линией, расположенной ближе к менее электроотрицательному атому, чтобы показать преимущественное нахождение занимающего ее электрона у этого атома. Другая важная особенность состоит в том, что понижение энергии связывающей орбитали (и повышение энергии разрыхляющей орбитали) значительно меньше, чем в том случае, когда атомные орбитали имеют одинаковую энергию. Это еще одно отражение принципа, устанавливающего, что наиболее сильное связывание происходит между орбитальными, наиболее сходными по энергии.

Описанные видоизменения можно распространить на молекулярные орбитали, образованные из других подходящих атомных орбиталей. Мы приведем лишь один пример этой процедуры и рассмотрим молекулу LiH. Самой дальней от ядра Li орбиталью

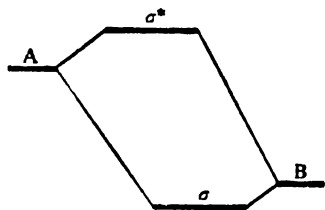


Рис. 15.13. Энергии молекулярных орбиталей для гетероядерных двухатомных молекул.

является $2s$ -орбиталь, и можно ожидать, что связь образуется вследствие перекрывания этой орбитали с $1s$ -орбиталью водорода. Литий более электроположителен, чем водород (т. е. менее электроотрицателен), поэтому следует ожидать, что электроны на связывающей орбитали будут смещены по направлению к протону. Это показано на карте электронной плотности на рис. 15.14, откуда совершенно очевидно, что в молекуле LiH заряд распределен следующим образом: $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$. Связывание в этой молекуле называют *полярным*.

Ковалентные, полярные и ионные связи. Атомы одинаковой электроотрицательности дают молекулярные орбитали, распространяющиеся в равной степени на оба атома. Такие атомы вносят одинаковые вклады в связывание, и связи, равно поделенные между атомами, называются *ковалентными связями*. О значении электронных пар в ковалентных связях уже говорилось; электроны могут занимать одну и ту же предпочтительную по энергии область пространства только благодаря спариванию.

Если атомы различаются по электроотрицательности, то электроны локализованы ближе к электроотрицательному атому, и заряд распределяется неравномерно. Таким образом, возникает *полярная связь*, где более электроположительный атом теряет часть своего электронного заряда, который смещается по направлению к другому, более электроотрицательному атому.

Если электроотрицательности атомов сильно различаются, то происходит практически полный переход заряда. Электрон нацело смещается от А к В, и тогда молекула является *ионной молекулой* A^+B^- ; изменение энергии, происходящее в случае такого связывания, можно выразить через энергию, выделяющуюся или поглощающуюся при смещении электрона от А к В, и энергию электростатического взаимодействия двух ионов A^+ и B^- . Энергию такой связи можно очень просто оценить, если известны потенциал ионизации атома А [$I(\text{A})$, табл. 4.8] и сродство к электрону атома В [$E_a(\text{B})$, табл. 4.7]. $I(\text{A})$ — энергия, необходимая для удаления электрона от А в бесконечность, а $E_a(\text{B})$ — энергия, выделяющаяся при переходе электрона из бесконечности на некоторую орбиталь атома B^* . Поэтому энергия образования A^+ и B^- из А и В

* Сродство к электрону — это энергия, выделяющаяся при переходе электрона из бесконечности и образовании аниона. Поэтому $E_a(\text{B}) = E(\text{B}) - E(\text{B}^-)$. Положительная величина $E_a(\text{B})$ означает, что B^- более стабилен, чем В и e^- по отдельности.

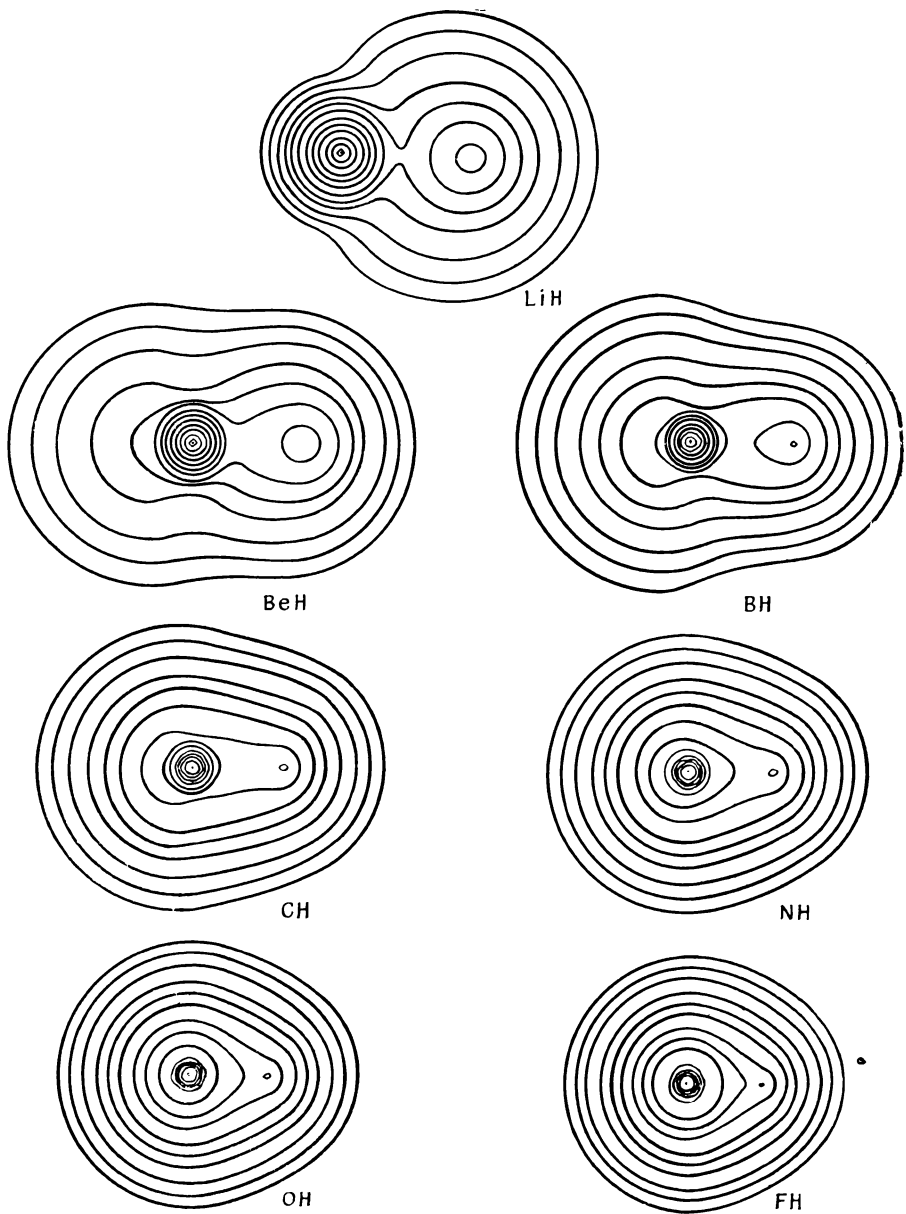


Рис. 15.14. Контуры постоянной электронной плотности для LiH и других гидридов элементов второго периода [*Bader R. F. G., Keaveny I., Cade P. E., J. Chem. Phys., 47, 3381 (1967)*].

равна $I(A) - E_a(B)$. Энергия взаимодействия двух ионов, центры которых находятся на расстоянии R друг от друга, равна $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$. Следовательно, энергия A^+B^- относительно двух изолированных атомов A и B равна

$$-D = I(A) - E_a(B) - e^2/4\pi\epsilon_0 R,$$

и ее можно рассматривать как силу ионной связи в данной молекуле. Подобным образом можно рассмотреть силу ионных связей в ионных агрегатах, т. е. в кристаллах (см. т. 2, разд. 23.3).

Пример. Потенциал ионизации Na равен 5,14 эВ; сродство к электрону Cl равно 3,79 эВ. На каком расстоянии для пары $Na \dots Cl$ энергетически выгодной будет форма $Na^+ \dots Cl^-$? Наблюдаемая длина связи в газообразном Na^+Cl^- равна 251 пм. Какой должна быть энергия связи в ионной молекуле?

Метод. Переход электрона энергетически выгоден на таком расстоянии, когда приобретенная энергия $E_a(B) + e^2/4\pi\epsilon_0 R$ равна или меньше затраченной энергии $I(A)$. Энергия диссоциации D дается приведенным выше выражением с $R = 251$ пм. Переведем эВ в Дж, используя соотношение $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Ответ. Переход электрона энергетически выгоден при

$$\begin{aligned} R^* &= (e^2/4\pi\epsilon_0) [I(A) - E_a(B)]^{-1} = \\ &= \frac{(1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2}{4\pi \times (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1}) \times (5,14 - 3,79) \times (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж})} = \\ &= 1,06 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,06 \text{ нм}. \end{aligned}$$

При $R = 251$ пм $e^2/2\pi\epsilon_0 R = 9,19 \cdot 10^{-19}$ Дж = 5,74 эВ. Поэтому

$$D = -5,14 \text{ эВ} + 5,74 \text{ эВ} + 3,79 \text{ эВ} = 4,39 \text{ эВ}.$$

Комментарий. Экспериментальное значение равно 3,58 эВ; некоторое несоответствие обусловлено определенной долей ковалентного характера связи.

15.3. Строение многоатомных молекул

Когда мы рассматриваем многоатомные молекулы, которые состоят более чем из двух атомов и представляют собой большинство молекул, действительно важных для химии, мы должны объяснить их характерную форму. Почему молекула воды имеет треугольную форму, аммиак — пирамидальную, метан — тетраэдрическую, молекула бензола — плоский шестиугольник и т. д.?

Для иллюстрации общего подхода к проблеме и выявления его существенных особенностей в качестве примера можно взять молекулу воды. Атом кислорода имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_z^2 2p_y 2p_x$ (рис. 15.15). Две перпендикулярные $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали заполнены наполовину. Можно представить, что σ -орбитали образуются, если $1s$ -орбиталь одного атома водорода поместить на оси x , а $1s$ -орбиталь другого атома водорода — на оси y . Так образуются две ортогональные (перпендикулярные) σ -связи (рис. 15.15), и на каждой орбитали могут располагаться электроны атома кислорода и атома водорода. Такая модель предсказывает, что молекула воды изогнута и угол НОН равен 90° . Эта картина спра-

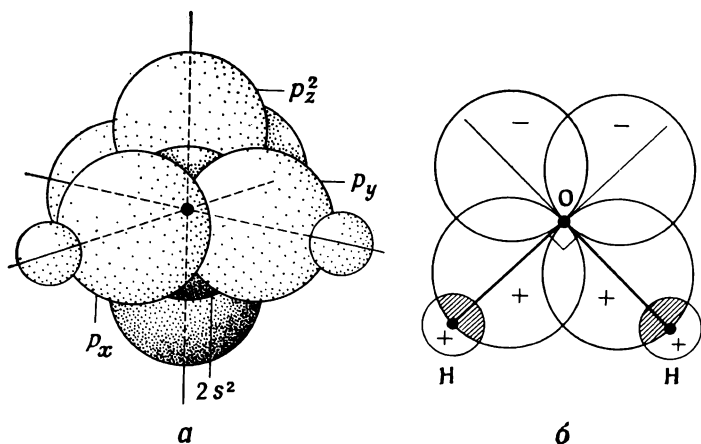


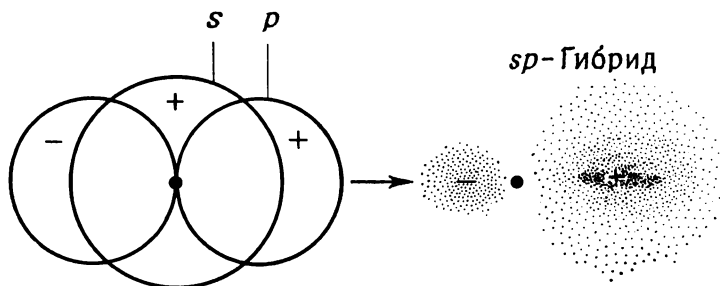
Рис. 15.15. Примитивное описание строения воды.
 а — валентные орбитали; б — двумерный чертеж, показывающий образование sp -связей.

ведлива, поскольку молекула воды действительно изогнута; однако угол НОН равен $104,45^\circ$, и это несоответствие необходимо объяснить.

Данное выше описание не учитывает того, что $1s$ -орбитали атомов водорода могут также перекрываться с $2s$ -орбиталью атома кислорода. В следующем разделе показано, что это оказывает решающее влияние.

Гибридизация. Вновь рассмотрим атом кислорода, но уже возбужденный до конфигурации $1s^2 2s 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$; один электрон *промотирован* с уровня $2s$ на уровень $2p$. (Пока мы не рассматриваем, каким образом атомы получают необходимую энергию, но вернемся к этому вопросу ниже.) Теперь этот атом в состоянии образовать связи с помощью своих $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей, на каждой из которых находится по одному электрону. Когда $1s$ -орбиталь водорода сближается по оси z , она перекрывается с обеими амплитудами $2s$ и $2p_z$. Все три волновые функции в области взаимного перекрывания интерферируют конструктивно, и получается очень большое накопление электронной плотности, что приводит к образованию довольно прочной связи, сила которой больше, чем сила связи, которая могла бы образоваться при перекрывании $1s$ -орбитали только с одной $2p_z$ -орбиталью.

Эта ситуация может быть проанализирована путем рассмотрения $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей кислорода до введения атомов водорода. Эти две орбитали интерферируют конструктивно с правой стороны атома, если мы накладываем их друг на друга по типу $2s + 2p_z$, но они интерферируют деструктивно с левой стороны, где положительная амплитуда $2s$ и отрицательная амплитуда $2p_z$ почти

Рис. 15.16. Образование sp -гибрида.

взаимно компенсируются. В результате накладывания этих двух валентных функций возникает *гибридная орбиталь* с увеличенной амплитудой с одной стороны атома (рис. 15.16). Когда берется комбинация $2s-2p_z$, конструктивная интерференция происходит с другой стороны атома, и в этой области такая гибридная орбиталь имеет максимальную амплитуду.

Пример (вопрос 7). Постройте sp -гибридную орбиталь из $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей водорода и нарисуйте график амплитуды вероятности по оси z .

Метод. Согласно табл. 14.1, волновые функции для этих двух орбиталей имеют вид

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} (1/2\pi a_0^3)^{1/2} [(z/a_0) - 2] \exp(-r/2a_0),$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4} (1/2\pi a_0^3)^{1/2} (z/a_0) \exp(-r/2a_0).$$

Для гибрида $\psi_h = (\psi_{2s} + \psi_{2p_z}) / \sqrt{2}$. Для нашей цели общим множителем $(1/4\sqrt{2}) (1/2\pi a_0^3)^{1/2} = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ пм}^{-3/2}$ можно пренебречь.

Ответ. Построим график ψ_h для $z/a_0 = -10, \dots, 10, 12, 14, 16$, найдя следующие значения:

z/a_0	-10	-8	-6	-4	-2	-1	0					
ψ_h	-0,01	-0,04	-0,10	-0,27	-0,74	-1,21	-2,00					
z/a_0	0	0,5	1	1,5	2	4	6	8	10	12	14	16
ψ_h	-2,0	-0,78	0	0,47	0,74	0,81	0,50	0,26	0,12	0,05	0,02	0,01

График приведен на рис. 15.17.

Комментарий. Отметьте, насколько больше амплитуда при положительных значениях z : p_z - и s -орбитали в этой области интерферируют конструктивно.

Теперь рассмотрим, как может образоваться молекула воды. Две $1s$ -орбитали водорода могут перекрываться с противоположных сторон атома кислорода, и в то время как одна из них может образовывать сильную связь, перекрываясь с $(2s+2p_z)$ -гибридом, другая образует эквивалентную связь, перекрываясь с $(2s-2p_z)$ -

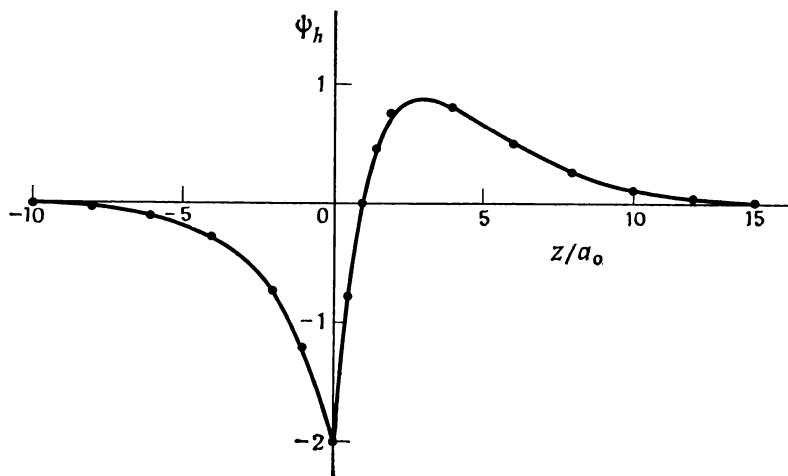


Рис. 15.17. Амплитуда sp -гибрида, построенная в примере на стр. 531.

гибридом. Это приводит к линейной структуре молекулы воды (рис. 15.18).

Какая структура преобладает? Две формы конкурируют между собой. При образовании структуры с углом 90° не затрачивается энергии промотирования, но при этом связи более слабые, так как они образуются из негибридизованных p -орбиталей. Чтобы получить линейную структуру, требуется затратить энергию промотирования, но образуются более сильные связи, поскольку в области связывания перекрывание увеличено. Конфликт разрешается тем, что молекула принимает форму с промежуточным значением угла между связями, меньшим, чем 180° , но большим, чем 90° . Экспериментальная величина $104,45^\circ$ согласуется с этим, а детальный количественный расчет полного баланса всех видов энергии (т. е. точное численное решение уравнения Шредингера для H_2O) приводит к точно такой же величине. В приведенном ниже примере

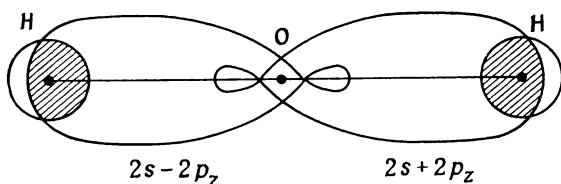


Рис. 15.18. Линейная структура молекулы воды, основанная на гибридных sp -орбиталях кислорода.

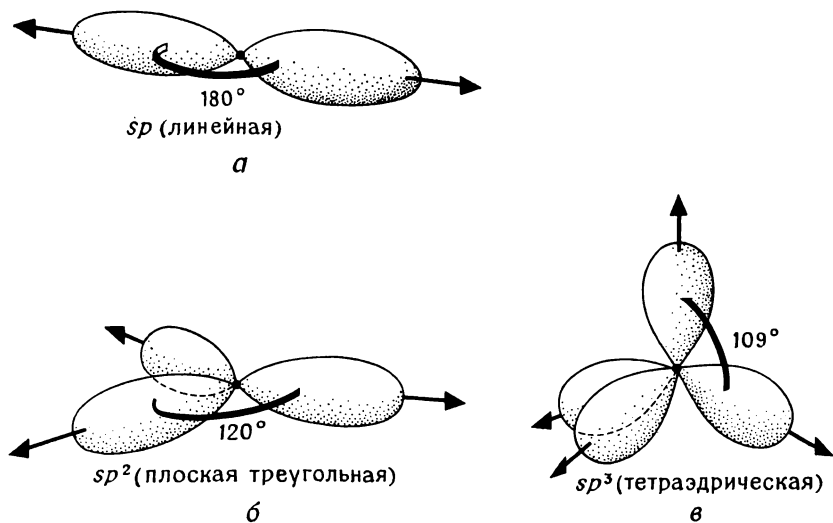


Рис. 15.19. Три важных типа гибридных орбиталей.

мы рассмотрим другой способ оценки этого энергетического баланса.

Гибридизация всегда может осуществиться независимо от близости атомных орбиталей данного атома по энергии и пространственному расположению. Произойдет она или нет, зависит от того, *может ли энергия промотирования перекрыться энергией образования сильных связей*. На только что рассмотренном примере мы видели, что суперпозиция одной s -орбитали и одной p -орбитали приводит к линейному расположению связей. Когда может участвовать большее число p -орбиталей, пространственное расположение связей получается другое. Таким образом, мы получаем основу для объяснения разных форм молекул.

Наиболее важны три типа гибридизации. Они имеют следующие характеристики (рис. 15.19):

1) *sp -Гибридизация.* Это суперпозиция одной s -орбитали и одной p -орбитали. Как уже говорилось, она приводит к линейному расположению двух орбиталей (рис. 15.19, а).

2) *sp^2 -Гибридизация.* Суперпозиция одной s -орбитали и двух p -орбиталей может иметь три варианта в зависимости от выбора знака волновых функций. Она приводит к гибридным орбиталям с максимальными амплитудами в направлении к углам равностороннего треугольника (рис. 15.19, б). Когда она происходит, следует ожидать образования плоской треугольной молекулы.

Таблица 15.2

Гибридные орбитали

Координационное число	Форма	Гибридизация
2	Линейная	sp^a , dp
	Изогнутая	p^2 , ds , d^2
3	Тригональная плоская	sp^2 , dp^2 , ds^2 , d^3
	Несимметричная плоская	dsp
	Тригональная пирамидальная	p^3 , d^2p
4	Тетраэдрическая	sp^3 , d^3s
	Неправильная тетраэдрическая	d^2sp , dp^3 , d^3p
	Тетрагональная пирамидальная	d^4
5	Бипирамидальная	dsp^3 , d^3sp
	Тетрагональная пирамидальная	d^2sp^2 , d^4s , d^2p^3 , d^4p
	Пентагональная плоская	d^3p^2
	Пентагональная пирамидальная	d^5
6	Октаэдрическая	d^2sp^3
	Тригональная призматическая	d^4sp , d^5p
	Тригональная антипризматическая	d^3p^3

^a Жирным шрифтом выделены важные формы.

3) sp^3 -Гибридизация. Суперпозиция одной s -орбитали и трех p -орбиталей дает четыре эквивалентные орбитали, направленные к углам правильного тетраэдра (рис. 15.19, в).

Могут осуществляться многочисленные другие типы гибридизации, и из них особенно важны те, которые включают d -орбитали. Например, dsp^3 -гибридизация дает гибридные орбитали, направленные к углам тригональной бипирамиды. Некоторые типы гибридизации приведены в табл. 15.2.

Формы типичных многоатомных молекул. В этом разделе будут отмечены главные особенности некоторых многоатомных молекул, чтобы проиллюстрировать, каким образом гибридизация и энергетические факторы определяют их форму.

1. Вода H_2O . Непромоторированной конфигурацией атома кислорода является $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$; она предсказывает структуру с углом 90° . Связи образуются просто $1s/2p$ -перекрыванием, и они не особенно сильны. Кроме того, они расположены близко друг к другу и поэтому электростатически отталкиваются. Для промоти-

рования кислорода в валентное состояние $1s^2 2s 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$ требуется увеличить энергию атома, но sp -гибрид, образующийся таким образом, дает сильные связи с атомами водорода, и *несвязевое* взаимодействие минимально (рис. 15.20, а). Истинная структура компромиссна: связи не чистые sp и не чистые p , а являются чем-то средним, приблизительно sp^3 .

Пример (вопрос 8). Определите форму молекулы воды, учитывая электростатическое отталкивание между электронными облаками связей и неподеленных пар. **Метод.** Рассмотрим два связывающих облака и два облака неподеленных пар. Последние более диффузны, и отталкивание между ними или между каждым из них и связывающими облаками более сильное, чем отталкивание между связывающими облаками (рис. 15.21).

Ответ. Четыре одинаково заряженных облака располагаются тетраэдрически вокруг центрального кислорода. Отталкивание между неподеленными парами раздвигает эти два облака. Удаление их друг от друга выражается в их изменении в направлении от sp^3 - к sp -гибриду (так что они располагаются ближе к противоположным сторонам ядра). При такой перегибридизации p -характер частично уменьшается, и поэтому связывающие облака увеличивают свой p -характер и изменяются в направлении от sp^3 к чистому p . Хотя при этом они приближаются друг к другу, отталкивание между ними слабее, чем между неподеленными парами, и поэтому такая перегибридизация выгодна. Таким образом, следует ожидать, что угол между связями будет меньше тетраэдрического (109°).

Комментарий. Эта модель качественно объясняет угол $104,5^\circ$ в молекуле воды. Используемый нами метод является общим для оценки энергетического баланса при обсуждении геометрических форм молекул.

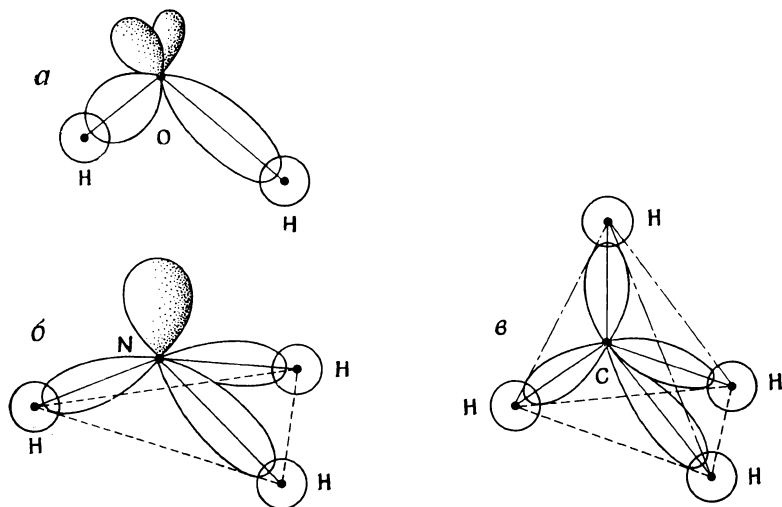


Рис. 15.20. Структуры воды (а), аммиака (б) и метана (в).

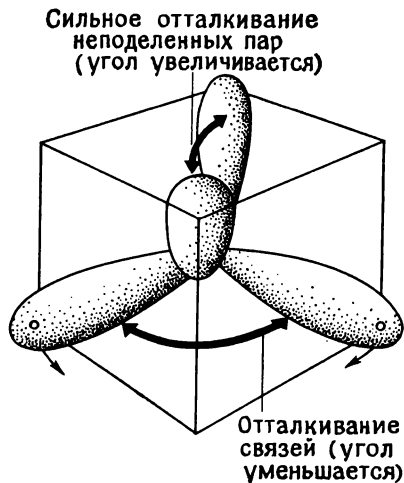


Рис. 15.21. Отталкивание в электронной структуре молекулы воды.

2. Аммиак NH_3 . Непромоти- рованной конфигурацией атома азота является $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$; три наполовину заполненные p -орбитали, основные амплитуды которых направлены вдоль осей x , y и z , могут образовать три взаимно перпендикулярные связи с тремя атомами водорода. Поэтому грубая структура молекулы NH_3 представляет собой тригональную пирамиду с тремя углами HNH по 90° . Связи лишь

умеренно сильные, и между ними имеется сильное несвязевое отталкивание. Промотирование атома приводит к конфигурации $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z^2$. Теперь три наполовину заполненные орбитали — это $2s$, $2p_x$ и $2p_y$, которые комбинируют с образованием трех sp^2 -гибридов в плоскости xy . Это обуславливает плоскую треугольную структуру молекулы NH_3 с углом 120° между каждой связью. Связи сильные, и несвязевое отталкивание уменьшено (рис. 15.20, б). *Неподеленная пара* этой молекулы $2p_z$ взаимодействует со связями в меньшей степени, чем в случае пирамиды с углом 90° , когда она была $2s^2$, и гораздо ближе расположена к связывающим электронам. Компромисс наиболее низкой энергии достигается, когда угол между связями увеличивается до 107° (экспериментальное значение). Теперь связи приблизительно sp^3 -гибридные (промежуточные между sp^2 и чистой p). Неподеленная пара тоже не чистая p и не чистая s , а является приблизительно sp^3 -гибридом.

Пример (вопрос 8). Рассмотрите структуру молекулы аммиака на основе тех же доводов, что и в предыдущем примере.

Метод. Начнем с гипотетической тетраэдрической молекулы и рассмотрим взаимодействие связь—связь и связь—несвязь.

Ответ. Единственная неподеленная пара отталкивает три связывающих облака, которые могут сближаться друг с другом, как при закрывании зонтика, что уменьшает отталкивание. Поэтому можно ожидать, что углы между связями будут меньше 109° . Заметим, что аналогия с зонтом соответствует изменению связей от sp^3 ближе к чистой p -форме и поэтому неподеленная пара приобретает больший s -характер.

Комментарий. Эта модель качественно объясняет наблюдаемый угол 107° . Она служит основой описания геометрии молекул по Сиджвику — Поуэллу, современная форма которого дана в книгах, указанных в списке литературы.

3. *Метан* CH_4 . Непромотируемой конфигурацией атома углерода является $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$; следовательно, могут образоваться *две* связи углерода с водородом, и можно ожидать, что молекула CH_2 будет типичным углеводородом. (Примером молекулы такого типа служит окись углерода CO .) Однако, если атом промотирован до $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$, имеются *четыре* орбитали, доступные для связывания. Эти четыре атомные орбитали могут образовывать sp^3 -гибриды, направленные точно к углам правильного тетраэдра. Таким образом, метан, образованный из этого валентного состояния углерода, имеет структуру правильного тетраэдра. Важно проследить, как компенсируется энергия промотирования: вместо лишь двух связей образуются четыре, эти связи сильные, так как гибридизация увеличивает амплитуду в областях связывания, а несвязевые взаимодействия при тетраэдрическом расположении зарядов сведены к минимуму (рис. 15.20, *в*). Кроме того, энергия промотирования мала, поскольку $2s$ -электрон смещается на пустую $2p$ -орбиталь, где члены электронного отталкивания минимальны. (В случае N и O промотирование $2s$ -электрона происходило на наполовину заполненную $2p$ -орбиталь.) Таким образом, углерод идеально приспособлен к образованию четырехвалентных, тетраэдрических соединений, и следствием этого свойства является разнообразие и множество органических веществ.

15.4. Ненасыщенные и ароматические углеводороды

Структуру *этена* (*этилена*) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ легко понять в свете того, что уже описано выше. Оба атома углерода sp^2 -гибридизованы и дают три эквивалентные гибридные орбитали в одной плоскости (рис. 15.22, *а*) и одну $2p$ -орбиталь, перпендикулярную ей. Два атома водорода связаны с двумя sp^2 -гибридами каждого атома, а оставшиеся sp^2 -гибриды перекрываются с образованием σ -связи между двумя CH_2 -группами. Образование этой связи выводит оставшиеся $2p$ -орбитали в положение, в котором они перекрываются и образуют π -связь. *Двойная связь* ненасыщенных соединений имеет такое $\sigma^2\pi^2$ -строение.

Это описание сразу объясняет характерную особенность углерод-углеродной двойной связи. Вследствие перекрывания двух p -орбиталей возникает *торсионная жесткость* (жесткость к кручению) двойной связи (отсутствие свободного вращения). На рис. 15.22, *б* показан вид вдоль связи. Если одна CH_2 -группа вращается относительно другой, то перекрывание уменьшается, сила связи ослабляется и энергия молекулы возрастает. Таким образом, для того чтобы скрутить CH_2 -группы относительно друг друга, над молекулой необходимо проделать работу по преодолению жесткости связи к скручивающему перекашиванию.

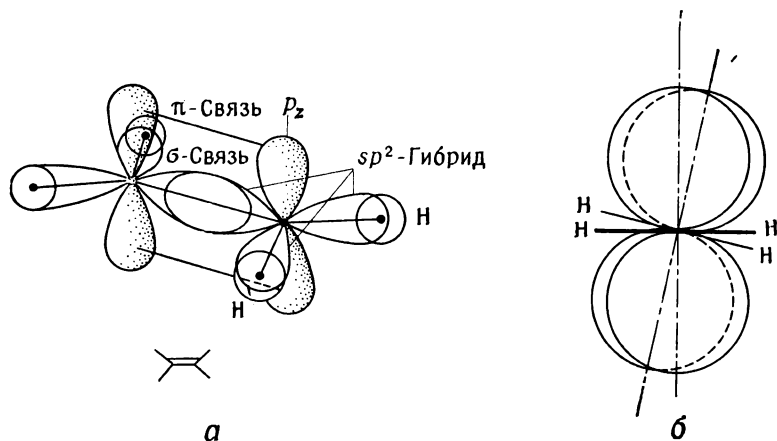


Рис. 15.22. Структура двойной связи (а) и источник торсионной жесткости (б).

Легко также понять высокую *реакционную способность* двойной связи. Двойная связь — это не просто две простые связи, так как одним из ее компонентов является π -связь с относительно слабым p/p -перекрыванием. Следовательно, если π -связь разрывается и заменяется двумя σ -связями, по одной на каждый атом, то энергия может понизиться. Это служит причиной высокой реакционной способности ненасыщенных органических соединений.

Этин (ацетилен) $\text{CH}\equiv\text{CH}$ еще более ненасыщен, чем этилен. Его электронная структура соответствует sp -гибридизованным атомам углерода, каждый из которых имеет две перпендикулярные p -орбитали (рис. 15.23). При соединении двух CH -групп образуются две π -связи. Такая структура высокорекреационноспособна вследствие благоприятных изменений энергии, которые происходят, когда π -связи заменяются сильными σ -связями.

Сопряженные двойные связи (чередующиеся простые и двойные связи) обуславливают особую стабильность органических молекул, особенно в циклических системах. Стабильность этих *ароматических* соединений лучше всего обсудить на примере наиболее известного их представителя — бензола.

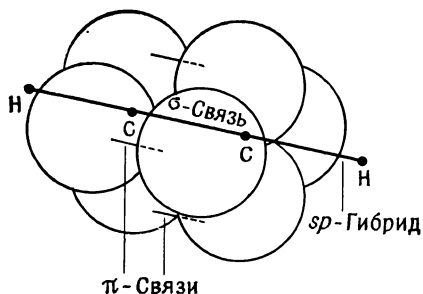


Рис. 15.23. Структура тройной связи $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

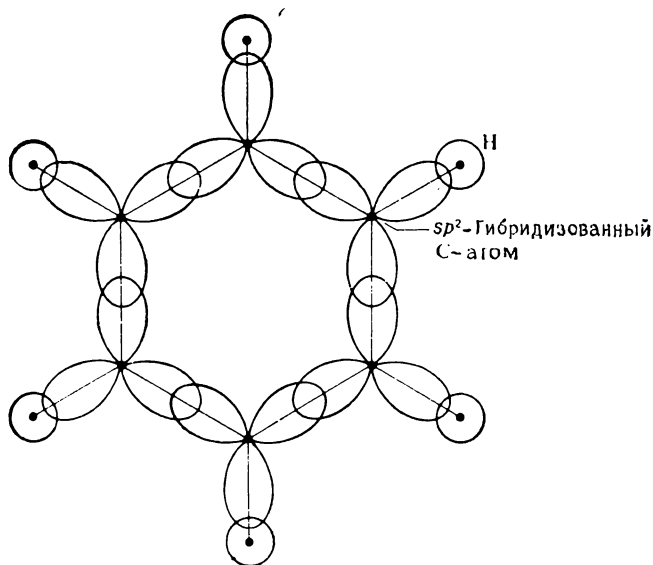


Рис. 15.24. σ -Остов молекулы бензола.

Бензол и ароматическая стабильность. Молекулярные орбитали бензола можно построить следующим образом. Шесть атомов углерода sp^2 -гибридизованы. Это приводит к трем треугольно расположенным орбиталям под углом 120° и одной перпендикулярной p -орбитали. С одним sp^2 -гибридом каждого атома связано по одному атому водорода, и атомы углерода образуют правильный шестиугольник, в котором каждый атом связан с его соседями двумя σ -связями (рис. 15.24). Внутренний угол в правильном шестиугольнике равен 120° , и поэтому sp^2 -орбитали идеально приспособлены для образования сильных σ -связей. Это первое условие стабильности кольца: в шестиугольнике σ -связывание не создает напряжений.

Образование шести σ -связей выводит перпендикулярные p -орбитали в положения, где они перекрываются, давая π -связи. Из шести атомных орбиталей могут образоваться шесть молекулярных орбиталей; они показаны на рис. 15.25, где приведены также их энергии. Наиболее сильно связывающая орбиталь образуется, когда все атомные орбитали перекрываются конструктивно, что приводит к накоплению электронной плотности во всех шести областях связывания. Орбитали с большей энергией постепенно становятся менее сильно связанными, так как в некоторых их областях связывания имеются области деструктивного взаимодействия и, следовательно, пониженной электронной плотности; эти орбита-

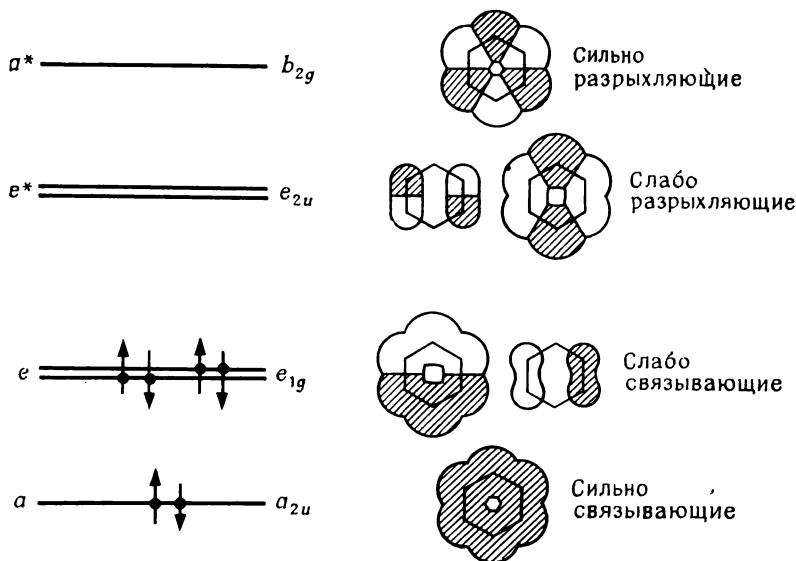


Рис. 15.25. π -Орбитали бензола (метками справа отмечена симметрия для симметрии типа D_{6h} ; см. гл. 16 в т. 2).

ли постепенно приобретают все больший разрыхляющий («антисвязывающий») характер. Для орбитали с наибольшей энергией характерно «антисвязывание» между всеми соседними атомами.

Для определения электронной конфигурации бензола используется *ауфбау-принцип*. Каждый атом углерода поставляет в π -систему один электрон (каждый атом углерода поставляет 6 электронов; 2 остаются в виде $1s^2$ и вносят несущественный вклад в связывание; 3 используются в σ -остове, по одному на каждую σ -связь; следовательно, остается 1 электрон на каждой $2p_z$ -орбитали). Два электрона занимают низшую орбиталь (которую обычно обозначают символом a). Четыре электрона могут занимать две вырожденные орбитали, обозначаемые символом e . Поэтому конфигурация будет a^2e^4 . Существенно то, что заняты только те молекулярные орбитали, которые характеризуются как связывающие. Это вторая особенность, обуславливающая стабильность бензольного кольца.

Таким образом, стабильность ароматических соединений можно объяснить двумя их особенностями. Во-первых, геометрия правильного шестиугольника идеальна для образования сильных σ -связей: σ -структура бензола расслаблена и не имеет напряжений. Во-вторых, π -орбитали таковы, что все электроны могут располагаться на связывающих орбиталях.

15.5. Металлы

Экстремальным примером сопряженных систем являются металлы, в которых в трехмерном пространстве располагаются атом за атомом, связанные друг с другом во всем объеме образца. Представление о структуре металлов легче всего получить, если рассматривать одну бесконечно длинную линию атомов, каждый из которых имеет единственный валентный электрон на s -орбитали. Молекулярные орбитали, на которых находятся эти электроны, можно построить, если представить, что происходит, когда каждый атом внедряется в какое-то положение на этой линии. Используя аурбау-принцип, мы вначале построим все возможные молекулярные орбитали, а затем поместим на них соответствующее число электронов.

Молекулярные орбитали металлов. Полосатая структура. Один атом имеет одну атомную s -орбиталь некоторой энергии (рис. 15.26, *a*). Когда добавляется второй атом, он перекрывается с первым и образует связывающую и разрыхляющую орбитали (рис. 15.26, *б*). Третий атом перекрывается со своим ближайшим соседом (и только слегка со следующим ближайшим атомом), и из трех орбиталей этих атомов образуются три молекулярные орби-

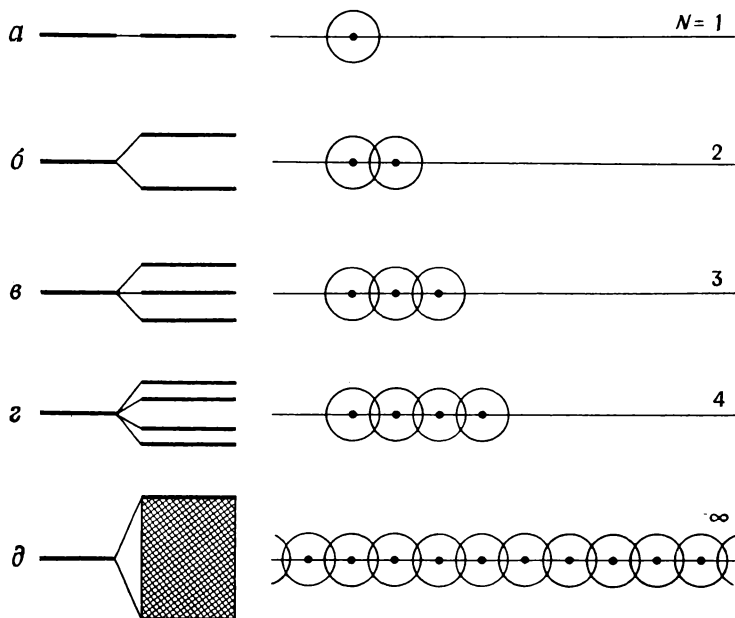


Рис. 15.26. Образование полосы N орбиталей при последовательном добавлении атомов в линию.

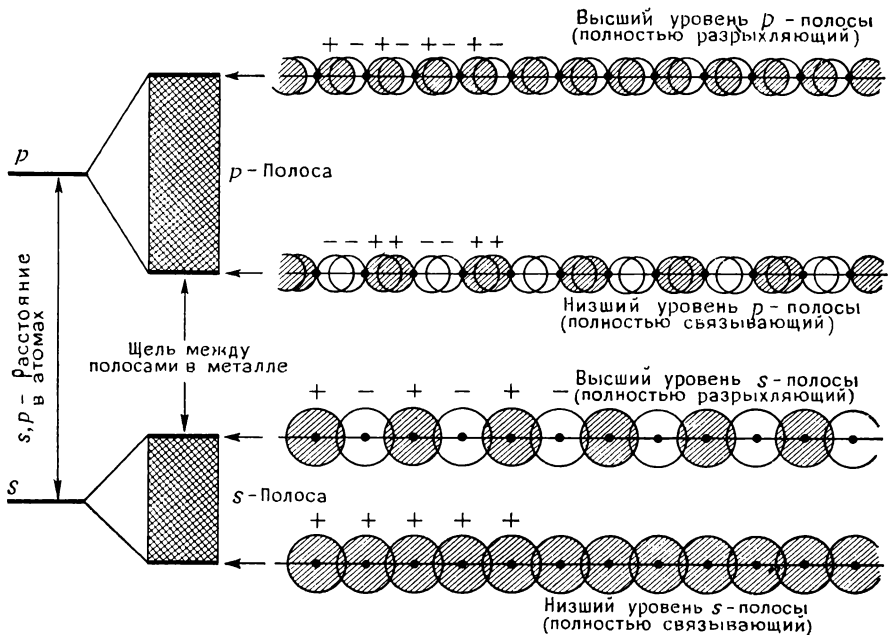


Рис. 15.27. s -Полоса, p -полоса и разрыв между полосами.

тали (рис. 15.26, в). Четвертый атом приводит к появлению четвертой молекулярной орбитали; на этой стадии можно видеть, что общий эффект постепенного увеличения числа атомов состоит в некотором расширении интервала энергий орбиталей и, кроме того, в увеличении числа орбитальных энергий в этом интервале. Когда на линии расположено N атомов, имеется N молекулярных орбиталей, покрывающих полосу конечной ширины. Если N бесконечно велико, то энергии орбиталей бесконечно близки друг к другу и фактически образуют непрерывную *полосу*. Однако эта фактически непрерывная полоса состоит из N разных молекулярных орбиталей, причем самые низкие по энергии орбитали в этой полосе преимущественно связывающие, а самые высокие — преимущественно разрыхляющие.

Полоса, образованная из s -орбиталей, называется *s -полосой*. Если атомы имеют p -орбитали, применима та же процедура и полоса молекулярных орбиталей называется *p -полосой*. Если атомные p -уровни лежат выше атомных s -уровней, p -полоса лежит выше, чем s -полоса, при условии, что она не настолько широка (сильное перекрытие), чтобы эти полосы перекрывались (рис. 15.27).

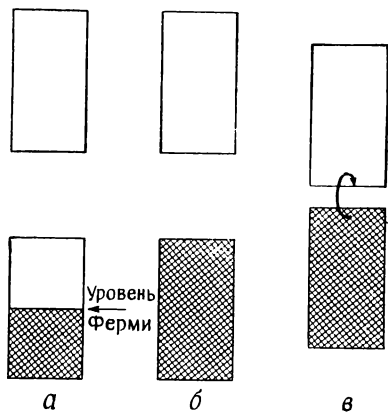


Рис. 15.28. Заполнение полос приводит к металлу (а), изолятору (б) и полупроводнику (в).

Теперь мы рассмотрим структуру металла, образованного из атомов, которые могут поставлять один электрон (т. е. щелочные металлы). Применяя аaufbau-принцип, мы получаем N орбиталей и N электронов: последние могут занимать нижние $\frac{1}{2}N$ орбитали, рас-

пространяющиеся через весь металл (рис. 15.28, а). Важная особенность этой структуры состоит в том, что имеются незаполненные орбитали, лежащие очень близко к высшему заполненному уровню — *уровню Ферми*, и поэтому для возбуждения электронов на высшем уровне требуется исключительно малая энергия. Следовательно, электроны очень подвижны, и их подвижность отражается в способности металла проводить электричество при наложении небольшой разности потенциалов. Поэтому *электрическая проводимость металлов является свойством, характерным для частично заполненных полос орбиталей*.

Если каждый атом в цепи предоставляет для связывания два электрона, то N орбиталей полосы заполнены $2N$ электронами. Теперь уровень Ферми — верхний в полосе, а между соседними полосами разность энергий достаточно велика (рис. 15.28, б). Такая система будет *изолятором*, поскольку небольшая разность потенциалов не может сдвигать электроны. Примером является цепочка атомов гелия в твердом гелии. В случае элементов группы II периодической таблицы p -полоса перекрывается с s -полосой, и поэтому, несмотря на то что бериллий отдает на связывание два электрона, которые, очевидно, заполняют s -полосу, пустые орбитали $2p$ -полосы все-таки могут участвовать в связывании, и в твердом виде бериллий проявляет металлическую проводимость.

В некоторых материалах разрыв между заполненной и пустой полосами небольшой (рис. 15.28, в). Если некоторые из электронов можно было бы возбудить на верхнюю полосу, то дырки в нижней полосе и указанные электроны в верхней полосе могли бы перемещаться по решетке. Такое явление называется *полупроводимостью*. Ее можно осуществить несколькими путями. Например, достаточное число таких *переносчиков** можно генерировать терми-

* Дырок и возбужденных электронов. — Прим. перев.

ческим возбуждением. При более высокой температуре образуется больше переносчиков, и поэтому проводимость увеличивается с ростом температуры. Другой путь образования переносчиков — введение определенной примеси в сверхчистый материал. Если эти примеси могут захватывать электроны, то они отнимают электроны от заполненной полосы, и остаются дырки, которые обуславливают проводимость; это *полупроводимость типа p*, где *p* указывает на образование дырок, которые положительны (positive) в сравнении с отрицательно заряженными электронами, заполняющими полосу. В иных случаях примеси могли бы иметь избыток электронов (например, атомы фосфора, введенные в германий), и эти электроны входят в пустые полосы другого вещества, обуславливая *полупроводимость типа n* [где *n* означает отрицательно (negative) заряженный переносчик]. Получение сверхчистых материалов и способ введения контролируемых количеств малых примесей рассматривались в гл. 10.

15.6. Комплексы переходных металлов. Теория поля лигандов

Свойством, которое объединяет переходные металлы в отдельную группу, является существование незавершенной оболочки *d*-электронов. Влияние этих электронов на валентность, оптические и магнитные свойства переходных металлов может быть рассмотрено на основе модифицированного варианта теории молекулярных орбиталей, известного под названием *теории поля лигандов*. В этом подходе нет каких-либо новых принципов, но его главная особенность состоит в том, что внимание в основном обращается на высокую симметрию окружения центрального иона металла.

Данный раздел дает не более чем элементарное введение в основы метода, и для простоты изложения мы сконцентрируем внимание на октаэдрических комплексах, в которых шесть одинаковых лигандов группируются в вершинах правильного октаэдра (рис. 15.29); примером является молекула $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Вначале необходимо рассмотреть электростатическое влияние лигандов на электроны, которые занимают *d*-орбитали центрального атома. Лиганды рассматриваются как точечные центры электронного отталкивания (например, они могли бы иметь неподеленные пары электронов, которые направлены к центральному атому, и тогда электроны вблизи лиганда будут отталкиваться к нему). Такое приближение называется *теорией кристаллического поля*.

Из рис. 15.29 ясно, что пять *d*-орбиталей делятся на две группы: $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} направлены непосредственно к положениям, занимаемым лигандами, тогда как d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} направлены между

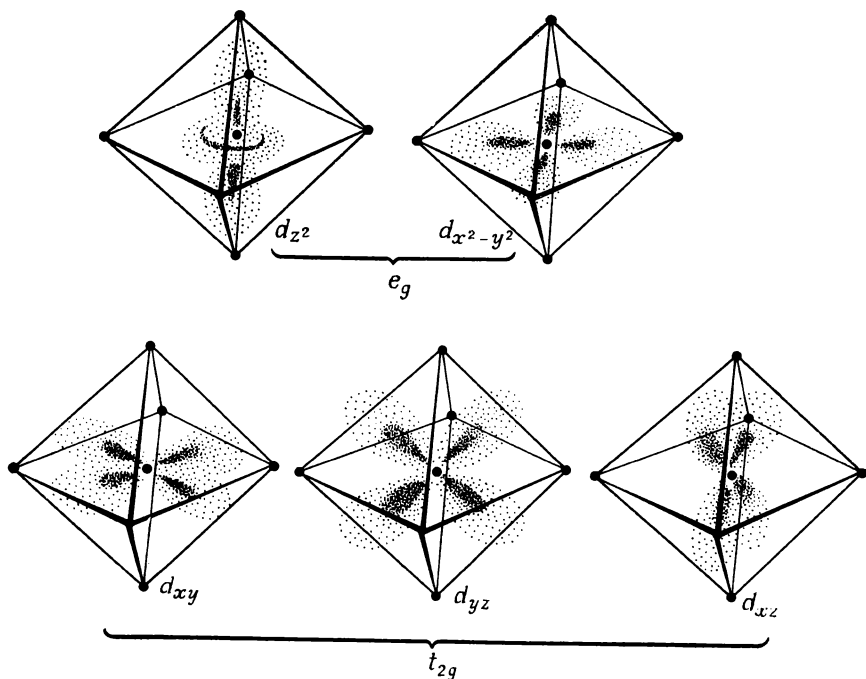


Рис. 15.29. Классификация d -орбиталей в октаэдрическом окружении.

этими положениями. Электрон, занимающий одну из первых двух орбиталей, имеет менее выгодную потенциальную энергию, чем когда он занимает одну из трех других орбиталей, и поэтому энергии d -орбиталей расщепляются, как показано на рис. 15.30. Для краткости орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} называют e_g -орбиталями, а три другие — t_{2g} -орбиталями. (Эта номенклатура будет рассмотрена в т. 2, гл. 16.)

Теория кристаллического поля дает общее, но не совсем точное представление о строении комплекса переходного металла. Когда шесть лигандов подходят к центральному иону металла, энергия всей системы уменьшается вследствие электростатического притяжения между зарядами (например, между катионом и неподеленной парой электронов лигандов). Однако по энергии три t_{2g} -орбитали более выгодны, чем две e_g -орбитали. Применить аaufbau-принцип довольно просто; для этого нужно знать, сколько электронов поставляет центральный ион. Если он поставляет лишь один электрон (как в случае Ti^{III}), комплекс имеет конфигурацию t_{2g}^1 , если два (как в V^{III}), конфигурация будет t_{2g}^2 , и если три (как в Cr^{III}), конфигурация будет t_{2g}^3 . Дальше ситуация усложня-

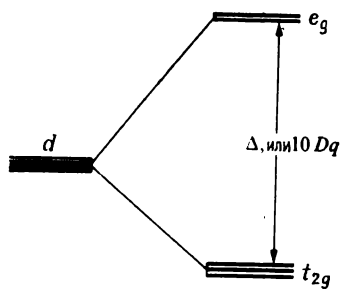


Рис. 15.30. Расщепление энергетических уровней согласно теории кристаллического поля.

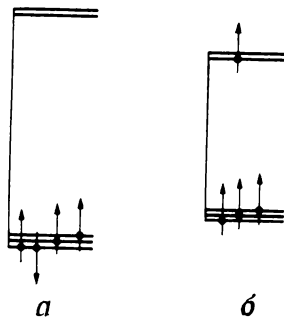


Рис. 15.31. Образование низкоспинового (а) и высокоспинового (б) комплексов.

ется, так как четвертый d -электрон (если он есть, как в Cr^{II}) может занимать или уже наполовину заполненную t_{2g} -орбиталь с образованием конфигурации t_{2g}^4 , или пустую e_g -орбиталь с образованием конфигурации $t_{2g}^3 e_g$. Преимущество первого способа заполнения состоит в том, что t_{2g} -орбитали лежат ниже по энергии, чем e_g -орбитали, но его невыгодностью является значительное электрон-электронное отталкивание, которое происходит в дважды заполненной орбитали. Невыгодность второго способа заполнения ($t_{2g}^3 e_g$) состоит в необходимости заселения высоколежащей орбитали, а преимущество — в уменьшенном электрон-электронном отталкивании. Это преимущество лучше, чем можно было бы ожидать на первый взгляд, поскольку все четыре электрона в конфигурации $t_{2g}^3 e_g$ могут иметь параллельные спины, тогда как в t_{2g}^4 по крайней мере два электрона должны быть спарены, а правило Гунда указывает, что неспаренные спины предпочтительнее.

Какая структура будет в действительности, зависит от многих факторов, но одним из важных факторов является расстояние между e_g - и t_{2g} -орбиталями (оно обозначается как Δ или $10Dq$). Если значение $10Dq$ велико, предпочтительна конфигурация t_{2g}^4 , т. е. спин-спаренная структура. Такие молекулы называются *низкоспиновыми комплексами* (рис. 15.31, а). Если $10Dq$ мало, преимущество небольшого электрон-электронного отталкивания перевешивает невыгодность заселения орбитали с высокой энергией, и следует ожидать конфигурацию $t_{2g}^3 e_g$. Это приводит к *высокоспиновому комплексу* (рис. 15.31, б).

Низко- и высокоспиновые комплексы различаются по своим оптическим и магнитным свойствам. Различие в магнитных свойствах можно понять, если вспомнить, что магнитный момент возникает из-за спинового углового момента (см. разд. 14.3). Высоко-

спиновый комплекс имеет больший спиновый магнитный момент, чем соответствующий низкоспиновый комплекс, т. е. он более сильно парамагнитен (см. т. 2, разд. 23.4).

Пример (вопрос 12). Определите число неспаренных спинов в d^6 -комплексе в присутствии слабого и сильного октаэдрических полей лигандов.

Метод. Используем аaufbau-принцип, согласно которому максимальная мультиплетность может быть доминирующим фактором в слабых полях, но не в сильных.

Ответ. В слабом кристаллическом поле t_{2g}/e_g -разделение мало, причем первый уровень лежит ниже последнего; первые пять электронов занимают t_{2g} - и e_g -уровни с параллельными спинами (максимальная мультиплетность), шестой должен занимать t_{2g} -уровень и должен спариваться. Следовательно, конфигурация будет $t_{2g}^4 e_g^2$, в которой имеется 4 неспаренных электрона. В сильном кристаллическом поле для получения конфигурации с максимальной мультиплетностью требуется слишком большая затрата энергии, поскольку e_g - и t_{2g} -орбитали отстоят далеко одна от другой. Все шесть электронов занимают t_{2g} -орбитали, и в этом случае они должны иметь спаренные спины. Поэтому конфигурация будет t_{2g}^6 , и в ней нет неспаренных электронов.

Комментарий. Сильнопольный низкоспиновый комплекс, не имеющий неспаренных электронных спинов, является диамагнитным. Слабополюный высокоспиновый комплекс сильно парамагнитен. Данный расчет является упрощенным, так как необходимо еще рассмотреть спин-орбитальное взаимодействие и случаи поля промежуточной силы.

Значение $10Dq$ можно оценить из оптических спектров комплексов переходных металлов. Например, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ поглощает при $20\,000\text{ см}^{-1}$, что можно приписать возбуждению t_{2g} -электрона на e_g -орбиталь. Поэтому эта величина (эквивалентная 2,5 эВ) является значением $10Dq$ для данного комплекса.

Теория кристаллического поля имеет один основной недостаток. В ней делается попытка описать связывание в комплексе через точечно-зарядное электростатическое взаимодействие между d -электронами, локализованными на центральном ионе металла, и электронными парами, локализованными на орбиталях, принадлежащих лигандам. Из предыдущего материала этой главы можно предположить, что это не может быть полностью верным и что в реальной молекуле молекулярные орбитали распространяются как на катион, так и на лиганды. Эта точка зрения развивается в молекулярно-орбитальном подходе, где строятся орбитали октаэдрической симметрии, распространяющиеся на комплекс в целом.

Молекулярно-орбитальный подход состоит в следующем. Предположим, что нужные нам орбитали лигандов можно представить в виде шести сфер (эти сферы могут, например, соответствовать орбиталям неподеленных пар в молекулах NH_3). Из шести атомных орбиталей можно сконструировать шесть молекулярных орбиталей, распространяющихся на все шесть лигандов (на этой стадии мы не учитываем центральный атом). Эти шесть МО показаны на рис. 15.32.

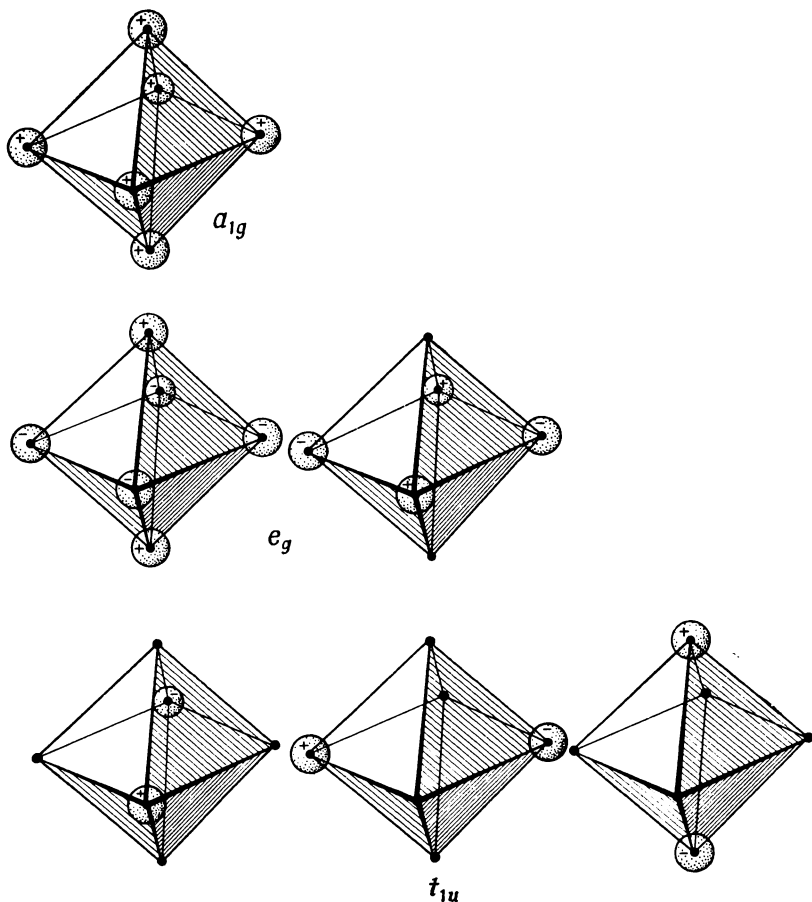


Рис. 15.32. Комбинации шести орбиталей лигандов с образованием определенных состояний симметрии.

Рассмотрение диаграммы показывает, что две из шести МО имеют форму, которая дает ненулевое перекрывание с двумя e_g -орбиталями центрального иона, а четыре МО имеют форму, непригодную для того, чтобы в общем получилось перекрывание с e_g - или t_{2g} -орбиталями. Помня об этом, помещаем ион переходного металла в центре лигандного октаэдра, где его e_{2g} -орбитали перекрываются с подходящими комбинациями орбиталей лигандов. Это обуславливает возникновение двух связывающих e_g -орбиталей и двух разрыхляющих e_g^* -орбиталей. Полный набор орбиталей приведен на рис. 15.33.

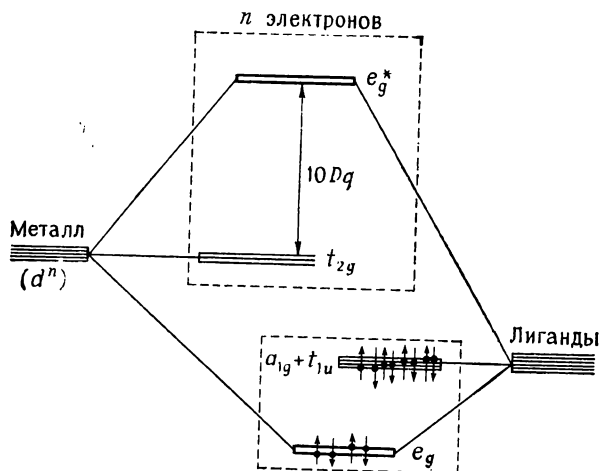


Рис. 15.33. Энергетические уровни молекулярных орбиталей в октаэдрическом комплексе.

На этих орбиталях нужно поместить соответствующее число электронов в соответствии с аaufbau-принципом. Каждый лиганд дает два электрона, а центральный ион — n электронов, т. е. нужно разместить $(12+n)$ электронов. Четыре из них будут занимать две связывающие e_g -орбитали, восемь будут находиться на несвязывающих орбиталях (четырех орбиталях, расположенных на лигандах), а оставшиеся n электронов должны распределиться между t_{2g} -орбиталями (принадлежащими металлу, так как они не имеют суммарного перекрытия с лигандами) и e_g^* -орбиталями, распространяющимися на ион и лиганды. На этой стадии возникает точно такая же проблема, как при рассмотрении кристаллического поля, поскольку n электронов нужно распределить среди (t_{2g}, e_g^*) -орбиталей. Различие состоит как в причине $10Dq$ -расщепления, так и в том, что e_g^* -орбитали распространяются на лиганды. Образование низко- и высокоспиновых комплексов объясняется не просто электростатической точечной-зарядной моделью, но также расщеплением энергии, которое происходит при образовании связи и «антисвязи».

Имеется прекрасное доказательство в поддержку распределения электронов от центрального иона к лигандам: оно основано на магнетизме, спектроскопии и магнитном резонансе (см. т. 2, гл. 19). Современный подход к описанию связывания в комплексах разной симметрии учитывает как электростатические взаимодействия, характерные для теории кристаллического поля, так и перекрытие доступных орбиталей. Эта составная теория называется *теорией поля лигандов*.

15.7. Теория валентных связей

До сих пор все рассмотрение было основано на молекулярно-орбитальной теории химической связи, и это было представлено как естественное расширение идей, развитых для атомов, на молекулы. Эта теория была не первой, но она разработана гораздо шире, чем конкурирующая с ней теория, так как ее легче приспособить для машинного счета. Тем не менее конкурирующая теория, *теория валентных связей*, еще используется, и в этом разделе дано ее основное содержание.

В теории валентных связей (теории ВС) руководствуются ранее принятой точкой зрения и с самого начала берут пару электронов, не рассматривая ее в свете ауфбау-принципа. Таким образом, простейшей структурой считается связь в молекулярном водороде (а не H_2^+ , как в теории МО), для которого волновая функция строится на основании следующих доводов.

Когда два атома водорода очень удалены друг от друга, каждый из них описывается или как $1s_A$, или как $1s_B$, и, если электрон 1 находится у атома А, а электрон 2 у атома В, волновая функция для этой пары имеет вид

$$\psi = \psi_{1s_A}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s_B}(\mathbf{r}_2).$$

(Отметим, что для получения общей функции волновые функции отдельных систем перемножаются.) С этого места волновую функцию будем сокращенно обозначать как $A(1)B(2)$. Это описание точно, когда атомы разделены бесконечным расстоянием, но в теории валентных связей предполагается, что это также является адекватным описанием для атомов, находящихся на равновесных расстояниях друг от друга в молекуле. Однако вводится одно важное изменение. Когда атомы находятся в молекуле, невозможно сказать, является ли электрон 1 электроном в $1s_A$, а электрон 2 электроном в $1s_B$, или наоборот. Поэтому принимается, что волновая функция $A(2)B(1)$ дает одинаково приемлемое описание и *волновая функция валентной связи* для пары электронов связи записывается как

$$\psi_{BC} \approx A(1)B(2) + A(2)B(1). \quad (15.7.1)$$

Квадрат этой функции определяет распределение обоих электронов:

$$\psi_{BC}^2 \approx A(1)^2 B(2)^2 + A(2)^2 B(1)^2 + 2A(1)B(1)A(2)B(2). \quad (15.7.2)$$

Эту функцию можно сравнить с волновой функцией молекулярной орбитали для двух электронов в молекуле водорода

$$\psi_{MO} \approx [A(1) + B(1)][A(2) + B(2)]. \quad (15.7.3)$$

(Снова отметим, что для получения общей функции волновые функции для отдельных электронов, каждый из которых находится на орбитали вида $A+B$, перемножаются.) Распределение электронов определяется квадратом этой функции:

$$\psi_{MO}^2 \approx A(1)^2 B(2)^2 + A(2)^2 B(1)^2 + 4A(1)A(2)B(1)B(2) + A(1)^2 A(2)^2 + B(1)^2 B(2)^2 + \dots \quad (15.7.4)$$

Мы не записали все слагаемые, однако легко добавить недостающие четыре члена.

Сравнение уравнений (15.7.2) и (15.7.4) выявляет как сходство, так и различие между обеими теориями. Эти два выражения различны, поэтому распределение электронов также получается разным. Тем не менее оба они содержат члены, включающие $A(1)B(1)$ и $A(2)B(2)$, которые, как мы видели раньше, представляют собой электроны, распределенные с увеличенной амплитудой в межъядерной области. Точно так же, как в теории МО, сила связи, согласно теории валентных связей, может быть в основном объяснена эффектом накопления электронной плотности в области связывания между двумя атомами.

Различие между двумя теориями представлено дополнительными членами в ψ_{MO}^2 , в частности членом $A(1)^2 A(2)^2$ и его аналогами. Этот член представляет собой распределение, в котором оба электрона 1 и 2 занимают одну и ту же атомную орбиталь. Следовательно, его наличие отражает вклад ионных членов H^-H^+ в молекулярно-орбитальное описание H_2 . Соответствующие члены не возникают в $\psi_{ВС}^2$, и поэтому в теории ВС эти ионные члены запрещены.

Исключение ионных членов физически неприемлемо, и, следовательно, можно ожидать, что ВС-описание H_2 (и любой другой двухатомной молекулы) может быть улучшено добавлением членов, которые позволили бы двум электронам находиться в определенной степени у одного и того же атома. Волновая функция, соответствующая обоим электронам на $1s_A$, равна $\psi_{1s_A}(r_1)\psi_{1s_A}(r_2)$ или, в сокращенном обозначении, $A(1)A(2)$. Если оба электрона находятся на $1s_B$, то волновая функция содержит член $B(1)B(2)$. Поскольку H^-H^+ и H^+H^- равновероятны, в первоначальную волновую функцию валентной связи следует ввести ионный вклад

$$\psi^{ион} \approx A(1)A(2) + B(1)B(2).$$

Поэтому новая, улучшенная волновая функция будет

$$\psi \approx \psi_{ВС} + c\psi^{ион},$$

где значение c зависит от степени ионного характера, который подмешивается к первоначальной чисто ковалентной ВС-структуре. Такое улучшение волновой функции путем ее смешения называется

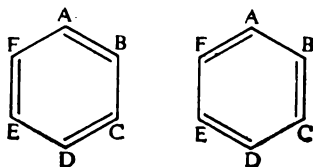


Рис. 15.34. Кекулевские структуры бензола.

ся *ионно-ковалентным резонансом*, и улучшение значения энергии можно объяснить дополнительной свободой, которую получает распределение электронов вследствие смешения.

Если $c=1$, только что приведенная волновая функция становится идентичной волновой функции МО [уравнение (15.7.3)]. При таком выборе c ионные и ковалентные структуры дают равные вклады, что неприемлемо; следовательно, представление теории МО не верно в том отношении, что в нем *переоценивается* роль ионных распределений. Действительное значение c , которое дает самое лучшее описание этого типа*, лежит около 0,25; это указывает на то, что вклад ионных структур в общую структуру H_2 будет около $c^2 \approx 0,06$, или 6%. В гетероядерных молекулах ионные члены гораздо более важны, а в молекулах типа NaCl они полностью преобладают над оставшимся ковалентным характером.

Резонанс и ароматичность. В общепринятом ВС-описании бензола учитывается простая структура Кекуле и идентичность трех связей (рис. 15.34). Если пометить атомы буквами А, В, ..., F, а электроны — цифрами 1, 2, ..., 6, то одна связь будет $A(1)B(2) + 2 + A(2)B(1)$, так как формально она подобна изолированной молекуле водорода с той разницей, что в данном случае А и В относятся к углеродным $2p\pi$ -орбиталиям. Другая связь будет $C(3)D(4) + C(4)D(3)$ и третья — $E(5)F(6) + E(6)F(5)$. Таким образом, общая волновая функция для структуры Кекуле будет

$$\psi_{\text{ВС}}^{\text{Кек.1}} \approx [A(1)B(2) + A(2)B(1)] [C(3)D(4) + C(4)D(3)] \times \\ \times [E(5)F(6) + E(6)F(5)],$$

поскольку волновые функции независимых связей должны перемножаться. Хотя эта волновая функция может показаться сложной, ее можно проанализировать, как и в случае H_2 , рассматривая каждую из областей связывания индивидуально. π -Связи в бензоле, в приведенных структурах Кекуле, усиливаются увеличением перекрытия, точно так же как в H_2 . Отметим, что в этом способе записи волновой функции внимание концентрируется на

* Чтобы проверить, является ли волновая функция улучшенной, можно использовать *вариационную теорему*. Она устанавливает, что энергия, рассчитанная на основании некоторой приближенной волновой функции, всегда лежит *выше* истинной энергии. Если вновь выбранная волновая функция дает более низкую энергию, она считается лучшим описанием молекулы.

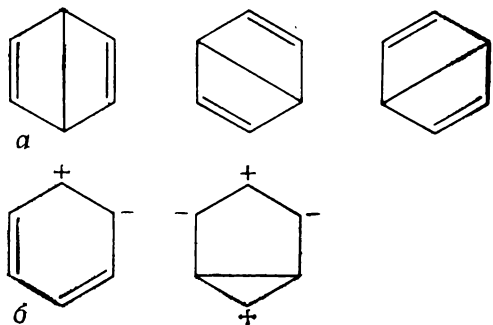


Рис. 15.35. Дьюаровские (а) и ионные (б) структуры бензола.

отдельных электронных пар, образующих каждую связь. Это является характерной особенностью теории ВС, что уже отмечалось.

Структура Кекуле, представленная только что приведенной функцией, откровенно ограничивает распределение электронов, так как она запрещает накопление электронной плотности между несвязанными атомами углерода (например, между В и С). Это можно поправить, предположив другую структуру Кекуле с волновой функцией, включающей $V(1)C(2) + V(2)C(1)$ и т. д. Таким образом, действительная структура молекулы лучше описывается суммой двух кекулевских волновых функций:

$$\psi = \psi_{ВС}^{\text{Кек.1}} + \psi_{ВС}^{\text{Кек.2}}$$

Принятие обеих кекулевских структур дает более близкое к реальному описание электронного распределения и позволяет уменьшить электростатические взаимодействия путем распределения электронов по всему кольцу. Энергия уменьшается, и общая структура становится более стабильной, чем каждая структура в отдельности. Такое смешение состояний с равной (или почти равной) энергией называется *резонансом*.

Может произойти также связывание между атомами, не являющимися ближайшими соседями, и поэтому нужно учесть возможность вклада дьюаровских структур бензола (рис. 15.35, а) со связями, описываемыми волновыми функциями, включающими множители $A(1)D(2) + A(2)D(1)$. Эти структуры менее стабильны, чем структуры Кекуле, так как связи А—D и т. д. длинные и слабые; поэтому, хотя и необходимо допустить участие их в резонансе, их вклад будет относительно слабым. Расчет показывает, что наилучшее описание получается, когда каждая дьюаровская структура вносит вклад около 6%, а каждая кекулевская структура — около 40%.

Предположением о резонансе между ковалентными структурами рассмотрение не заканчивается. Еще не были упомянуты ионные структуры, приведенные на рис. 15.35, б. Число их очень велико, особенно для молекул более сложных, чем бензол, и трудность

учета всех их является одной из причин, по которым теория валентных связей менее развита, чем теория молекулярных орбиталей.

Литература

- Coulson C. A.*, The shape and structure of molecules, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968.
- Коулсон Ч. Валентность. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965.
- Van Wazer J. R., Absar I.*, Electron densities in molecules and molecular orbitals, Academic Press, New York, 1975.
- Pauling L.*, The nature of the chemical bond, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- Ballhausen C. J., Gray H. B.*, Molecular orbital theory, Benjamin, New York, 1965.
- Slater J. C.*, Quantum theory of matter, McGraw-Hill, New York, 1968.
- Jorgensen W. L., Salem L.*, The organic chemist's book of orbitals, Academic Press, New York, 1973.
- Гиллеспи Р. Геометрия молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975.
- Karplus M., Porter R. N.*, Atoms and molecules, Benjamin, New York, 1970.
- Steiner E.*, Molecular wave functions, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
- Figgis B. N.*, Introduction to ligand fields, Wiley, New York, 1966.
- Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
- Altmann S. L.*, Band theory of metals, Pergamon, Oxford, 1970.

Задачи

15.1. Волновая функция очень похожа на другие математические функции, с которыми можно манипулировать таким же образом. Одним из аспектов, с которыми мы сталкивались в этой главе, была интерференция функций (подобно интерференции волн в любой среде). Первые несколько задач к этой главе дают некоторую практику в таких вычислениях. Прежде всего покажите, что волна $\cos k_1 x$ с центром в точке А (т. е. для данной волны x отмеряется от А) интерферирует с подобной волной $\cos k_2 x$ с центром в точке В (так что для этой волны x отмеряется от В), образуя увеличенную амплитуду на половине расстояния между А и В, когда $k_1 = k_2 = \pi/2R$, но что эти волны интерферируют деструктивно, когда $k_1 R = \frac{1}{2} \pi$, $k_2 R = \frac{3}{2} \pi$ (R — расстояние между А и В).

15.2. Атомные волновые функции в молекулах не являются бесконечными волнами (подобно $\cos kx$), а локализованы вокруг ядер. Их амплитуды находятся в обеих областях пространства, и поэтому интерференция происходит так же, как в предыдущей задаче. Выражение (15.1.2) дает форму суперпозиции в молекуле H_2 . Примите, что $1s_A = \exp(-r/a_0)$, где r отмеряется от А (на этой стадии вопросы нормировки не учитываются), и $1s_B = \exp(-r/a_0)$, где r отмеряется от В. Постройте график амплитуды связывающей молекулярной орбитали вдоль межъядерной оси для межъядерного расстояния 106 пм.

15.3. Повторите вычисления для разрыхляющей комбинации $1s_A - 1s_B$ и отметьте появление узла в межъядерной области.

15.4. Нарисуйте эскиз картины интерференции, возникающей при наложении волн, имеющих вид: а) $\cos kx$ с $k = \pi/2R$ и б) водородной $1s$ -орбитали, по закону $\psi_A + \beta\psi_B$, когда 1) $\beta = 0,5$ и 2) $\beta = -0,5$. Эта картина моделирует гетероядерные молекулы.

15.5. Постройте график электронной плотности вдоль межъядерной оси (как между, так и позади ядер) для молекулярного иона H_2^+ , используя построенные выше орбитали. Убедитесь, что эти орбитали нормированы к единице; это легко сделать, разделив величину $1s_A + 1s_B$ на $12,8 \text{ пм}^{3/2}$ и величину $1s_A - 1s_B$ на $622 \text{ пм}^{3/2}$. Отложите на этой диаграмме простую сумму электронных плотностей $(1s_A^2 + 1s_B^2)/9,35 \cdot 10^5 \text{ пм}^3$, которая получилась бы, если бы не учитывались эффекты интерференции (делитель обеспечивает корректность нормировки).

15.6. Только что построенная диаграмма показывает плотности вдоль линии, соединяющей ядра. Чтобы пояснить сдвиг электронной плотности, который происходит при образовании молекулы, обычно нужно построить график *разностной плотности*. Постройте график изменения электронной плотности, которое происходит при образовании связи и «антисвязи», вычитанием соответствующих кривых.

15.7. Вообразите, что небольшой электроночувствительный зонд объемом 1 пм^3 введен в молекулу H_2^+ в ее основном состоянии. Какова вероятность того, что он зарегистрирует наличие электрона при введении в следующие положения: а) у ядра А, б) у ядра В, в) на половине расстояния между А и В и г) в точке, в которую можно попасть, продвинувшись на 20 пм от А вдоль оси по направлению к В и затем на 10 пм в перпендикулярном направлении?

15.8. Каковы будут вероятности, если тот же самый зонд введен в молекулу H_2^+ , в которой электрон возбужден на разрыхляющую орбиталь (и молекула, однако, не распалась)?

15.9. Энергия молекулы H_2^+ с межъядерным расстоянием R определяется выражением $E = E_H - [V_1(R) + V_2(R)]/[1 + S(R)] + e^2/4\pi\epsilon_0 R$, где E_H — энергия изолированного атома водорода, V_1 — притяжение между электроном на орбитали, центрированной на одном ядре, и другим ядром, V_2 — притяжение между плотностью перекрывания и ядрами и S — интеграл перекрывания между двумя атомными орбиталями. Все члены зависят от межъядерного расстояния (кроме E_H), и их значения приведены ниже. Нарисуйте кривую потенциальной энергии для молекулы и найдите: а) энергию разрыва связи (в эВ) и б) равновесную длину связи.

R/a_0	0	1	2	3	4
V_1/R_H	1,000	0,729	0,473	0,330	0,250
V_2/R_H	1,000	0,736	0,406	0,199	0,092
S	1,000	0,858	0,587	0,349	0,189

Нужно будет определить член, учитывающий ядерное отталкивание. В этой таблице $E_H = -\frac{1}{2} \overline{R}_H$, $\overline{R}_H = 27,3 \text{ эВ}$ и $a_0 = 53 \text{ пм}$. Почему V_2 так резко уменьшается?

15.10. Используя данные предыдущей задачи, постройте график энергии молекулы H_2^+ , когда электрон занимает разрыхляющую орбиталь. (В выражении для энергии V_2 замените на $-V_2$ и S на $-S$.)

15.11. Но откуда взялось выражение для энергии? Поиск ответа можно разбить на два этапа: один легкий, другой средней сложности. Попробайтесь, по крайней мере, решить вопрос частично. Нормируйте орбиталь $1s_A + 1s_B$ к единице (предположив, что $1s_A$ и $1s_B$ сами по себе нормированы). Определив нормировочный множитель, введите в рассмотрение интеграл перекрывания S .

15.12. Теперь перейдите к сложному этапу. Напишите уравнение Шредингера для H_2^+ . Мы знаем, что $1s_A$ и $1s_B$ каждая в отдельности удовлетворяют урав-

нению Шредингера. Вам необходимо выявить уравнение для атома внутри уравнения для H_2^+ , и тогда вы сможете заменить отдельные слагаемые левой части уравнения на E_H . Учтя это, выведите выражения для энергии связывания и «антисвязывания». В конце добавьте член, характеризующий ядерное отталкивание.

15.13. Интеграл перекрывания можно вычислить графическим числовым или аналитическим интегрированием. Простейшим является случай, когда нас интересует перекрывание двух водородных $1s$ -орбиталей на расстоянии R между ядрами, так как тогда $S = [1 + (R/a_0) + (R^2/3a_0^2)] \exp(-R/a_0)$. Нарисуйте график этой функции для $0 \leq R \leq \infty$ и подтвердите данные таблицы в задаче 15.9.

15.14. Когда s -орбиталь подходит к p -орбитали вдоль оси последней, перекрывание увеличивается, а затем падает до нуля при совмещении центров этих орбиталей. Почему? Аналитическое выражение для $1s$, $2p$ -перекрывания этого типа имеет вид $(R/2a_0) [1 + (R/a_0) + (R^2/3a_0^2)] \exp(-R/a_0)$. Нарисуйте график этой функции, подтвердите сделанное выше замечание и найдите расстояние, при котором перекрывание максимально.

15.15. Используя рис. 15.9, определите конфигурацию следующих молекул: H_2^+ , N_2 , O_2 , CO , NO , CN .

15.16. Какие из перечисленных молекул (N_2 , NO , O_2 , C_2 , F_2 , CN) могли бы стабилизироваться путем: а) присоединения электрона с образованием AB^- и б) ионизации до AB^+ ?

15.17. Переходный металл испарили в печи, и спектроскопический анализ показал присутствие двухатомных молекул и ионов. Но какой тип молекулярных орбиталей может образоваться, когда атомы связываются друг с другом посредством d -орбиталей? Приведите конфигурации двухатомных молекул, образующихся, когда каждый атом имеет: а) 2, б) 5 и в) $8d$ -электронов.

15.18. Нарисуйте молекулярно-орбитальную диаграмму для а) CO и б) XeF и, используя аурбау-принцип, расположите соответствующее число электронов. Что более стабильно: XeF^+ или XeF ?

15.19. Определите g - и u -характеры следующих типов молекулярных орбиталей: а) π^* в F_2 , б) σ^* в NO , в) δ в Tl_2 , г) δ^* в Fe_2 и д) шести орбиталей молекулы бензола (рис. 15.25).

15.20. Какая энергия необходима для удаления иона калия с его равновесного расстояния 294 пм в молекуле K^+Br^- ?

15.21. Ниже приведены потенциалы ионизации некоторых атомов щелочных металлов и средство к электрону некоторых атомов галогенов. Нарисуйте таблицу, показывающую расстояние между атомами металла и галогена, при котором образование частиц M^+X^- становится энергетически выгодным.

$I, \text{ эВ}$	5,39(Li)	5,14(Na)	4,34(K)
$E_a, \text{ эВ}$	3,5(F)	3,6 ₆ (Cl)	3,4(Br)

15.22. Какие из приведенных молекул, как следует ожидать, будут линейными: CO_2 , NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- , H_2O , H_2O^{2+} , H_2O^+ ? Объясните причины.

15.23. Какие из следующих молекул, как следует ожидать, будут плоскими: NH_3 , NH_3^+ , CH_3 , NO^- , CO_3^{2-} ? Объясните причины.

15.24. Постройте молекулярно-орбитальную диаграмму для а) этена и б) этина (ацетилена), основываясь на том, что эти молекулы образуются из соответствующим образом гибридизованных CH_2 - или CH -фрагментов.

15.25. Рассмотрим молекулу $CH_2=CH-CH=CH_2$ как прототип сопряженного полиена, обратив внимание на два набора π -орбиталей. Поскольку они не слишком далеко расположены друг от друга, можно ожидать слабого перекрывания. Нарисуйте молекулярно-орбитальную диаграмму для бутадиена, разрешающую слабое $\pi-\pi$ -перекрывание, и изобразите π -орбитали для всей системы. Следует ли ожидать, что сопряжение будет стабилизировать молекулу?

15.26. В простой модели сопряженных олефинов электроны свободно «странствуют» по цепочке атомов. Молекула часто рассматривается как собрание неза-

висимых частиц, заключенных в ящик, а в качестве молекулярных орбиталей берутся квадратичные волновые функции. Получается *свободноэлектронная молекулярно-орбитальная* (СЭМО) картина строения. В качестве первого примера ее применения возьмите молекулу бутадиена с четырьмя π -электронами и покажите, что для ее описания в рамках СЭМО нужны две низшие волновые функции «частица в ящике». Нарисуйте эскиз нужных орбиталей и сравните их с орбиталями, полученными в предыдущей задаче.

15.27. Преимущество подхода СЭМО состоит в том, что он позволяет делать определенные количественные выводы с очень небольшой затратой усилий. Какова минимальная энергия возбуждения бутадиена?

15.28. Рассмотрите описание молекулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ в рамках СЭМО, считая, что электроны находятся в ящике длиной $8R_{\text{CC}}$ (в данном и других подобных случаях часто прибавляют дополнительную

величину $\frac{1}{2}R_{\text{CC}}$ к обоим концам молекулы). Какова минимальная энергия возбуждения этой молекулы? Какой цвет поглощается молекулой из белого света? Какова тогда будет ее окраска? Нарисуйте форму высшей заполненной орбитали. Примите, что $R_{\text{CC}}=140$ пм.

15.29. Напишите d -электронные конфигурации для d^n -частиц ($n=1-10$) в а) сильном и б) слабом октаэдрическом кристаллическом поле. Укажите число неспаренных электронных спинов в каждом случае.

15.30. При обсуждении теорий кристаллического поля и поля лигандов мы рассматривали октаэдрические комплексы. Те же аргументы можно применить для комплексов другой симметрии, из которых часто встречаются тетраэдрические и плоские квадратные комплексы. Нарисуйте эскиз расщепления пяти d -орбиталей, ожидаемого при образовании комплексов этих двух типов.

15.31. Почему d^4 является наиболее выгодной конфигурацией со спаренными спинами в тетраэдрических комплексах?

15.32. Точно так же как мы строили шесть молекулярных орбиталей из орбиталей лигандов, чтобы получить МО-описание октаэдрических комплексов, сделайте это для тетраэдрических комплексов. Напишите конфигурацию МО тетраэдрического комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Можно ли ожидать, что $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ будет более стабильным?

15.33. Напишите волновую функцию валентной связи для молекулы HF (считая, что она образована из $1s$ -орбитали водорода и $2p_z$ -орбитали фтора), предполагая, что молекула: а) чисто ковалентная, б) чисто ионная, в) на 80% ковалентная и на 20% ионная.

15.34. Нарисуйте ковалентные и ионные структуры, которые нужно включить в полное описание π -электронной структуры циклобутадиена.

15.35. Нарисуйте ковалентные и простые полярные (т. е. один положительный заряд и один отрицательный заряд) ВС-структуры для π -электронов в нафталине (рассмотрите ковалентные структуры лишь с одной длинной связью).

Глава 1

1.1. 10 атм. **1.2.** а) 15,1 м³, б) 151 м³. **1.3.** 0,5 м³. **1.4.** 1,1·10⁻² атм или 8,4 мм рт. ст. (1%). **1.5.** 30 К. **1.6.** 28 фунт/дюйм². **1.7.** 0,031 атм. **1.8.** $p = \rho (RT/M_m)$; $M_r = 46,1$. **1.9.** 4,6·10³ моль или 9,2 кг водорода, полезный груз 129 кг. Для He полезный груз 120 кг. На 30 000 футах полезный груз 124 и 115 кг соответственно. **1.10.** а) 2,71·10⁻²⁶ кг, б) $M_r = 16,3$, согласно этому эксперименту. **1.11.** $M_r = 102$; CH₂FCH₃. **1.12.** 0,184 мм рт. ст.; 68,6 мм рт. ст.; 0,184 мм рт. ст. **1.13.** $x(\text{H}_2) = 2$; $x(\text{N}_2) = 1$; $p(\text{H}_2) = 2$ атм; $p(\text{N}_2) = 1$ атм; $p = 3$ атм. **1.14.** $p(\text{N}_2) = 1/3$ атм; $p(\text{NH}_3) = 4/3$ атм; $p = 5/3$ атм. **1.15.** Нет; 24,5 атм. **1.16.** 21,6 атм. **1.17.** а) 1,00 атм; 821 атм, б) 0,994 атм; 1467 атм. **1.18.** а) 8,66 атм; 3640 К, б) 4,52 атм; 2602 К, в) 0,18 атм; 46,8 К. **1.19.** 54,5 атм; 67,8 см³/моль; 120 К. **1.20.** $a = 1,35$ атм·дм²/моль²; $b = 0,033$ дм³/моль; $V_{\text{мол}} \approx 0,055$ нм³; $r_{\text{мол}} \approx 0,24$ нм. **1.21.** He 230 пм; Ne 202 пм; Ar 244 пм; Xe 287 пм. **1.22.** $a = 5,66$ дм⁶·атм/моль²; $b = 59,5$ см³/моль. **1.23.** $B(T) = b - a/RT$; $C(T) = b^2$. **1.24.** $B(T) = b - a/RT$; $C(T) = b^2 - (ab/RT) + (a^2/2R^2T^2)$. **1.25.** $p_k = 39,0$ атм, $V_{k,m} = 104$ см³/моль, $T_k = 131$ К (для вандерваальсова газа); $p_k = 25,8$ атм, $V_{k,m} = 87,8$ см³/моль, $T_k = 102$ К (для газа Дитеричи). **1.26.** $p_k = B^3/27C^2$; $V_{k,m} = 3C/B$; $T_k = B^2/3RC$; $Z_k = 1/3$. **1.27.** $B' = B/RT$; $C' = (C - B^2)/R^2T^2$. **1.28.** 992 К; $T_B = (a/Rb) \{1 - b/V_m\}$. **1.29.** а) $T_{B,r} \approx (27/8) [1 - (1/3V_r)]$, б) $T_{B,r} \approx 4 - 1/V_r$. **1.30.** 2,49 дм³/моль. **1.32.** а) 0,99798 p_0 , б) 0,95 атм. **1.33.** Парциальные давления N₂, O₂, Ar, CO₂ в атм на уровне моря: 0,782, 0,209, 0,009, 0,0003; соответствующие значения для а) 0,747, 0,198, 0,008, 0,0003; б) 0,294, 0,068, 0,002, 6·10⁻⁵; в) 1,23·10⁻⁵, 6,77·10⁻⁷, 1,2·10⁻⁹, 8,5·10⁻¹². **1.35.** 66 400. **1.36.** $k = 4,46 \cdot 10^{-22}$ Дж/К; $L \approx 2 \cdot 10^{22}$.

Глава 2

2.1. а) 9,8 Дж, б) 1,6 Дж. **2.2.** 2,0 кДж. **2.3.** 10 Дж; 10 Дж. **2.4.** 200 кДж; 200 Вт; 68°C. **2.5.** а) $\omega = 2Fa/\pi$, б) $\omega = 0$. **2.6.** 101 Дж. **2.7.** 4,9 Дж; 4,9 Дж. **2.8.** Способность окружающей среды производить работу уменьшается на 4,9 Дж. **2.9.** а) -273 Дж, б) -941 Дж. **2.10.** -8,09 кДж. **2.11.** -8,09 кДж. **2.12.** -1,53 кДж. **2.13.** $\omega = -nRT \{ \ln(V_f/V_i) - nB [(1/V_f) - (1/V_i)] + \dots \}$. **2.14.** а) -1,53 кДж, б) -51 кДж, в) -1,57 кДж. **2.15.** $\omega = -nRT \times \ln[(V_f - nb)/(V_i - nb)] + n^2a [(V_f - V_i)/V_f V_i]$. **2.17.** $\omega_r = (8/9) \times nT_r \ln[(3V_{r,f} - 1)/(3V_{r,i} - 1)] + n [(V_{r,f} - V_{r,i})/V_{r,f} V_{r,i}]$. **2.18.** а) $(\partial p/\partial T)_V = p/T$; $(\partial p/\partial V)_T = -p/V$, б) $(\partial p/\partial T)_V = [1 + (na/RTV)] \times (p/T)$; $(\partial p/\partial V)_T = [(na/RTV) - V/(V - nb)] (p/V)$. **2.19.** а) $\delta p/p \approx 1\%$, б) $\delta p/p \approx 2\%$, в) $\delta p/p \approx 3\%$. **2.20.** а) (3/2) nR , б) $3nR$. **2.21.** 18,02 кал/(град·моль); 75,4 Дж/(К·моль). **2.22.** а) 125 Дж; $\omega = 0$, б) 208 Дж; $\omega = -81$ Дж. **2.23.** 663 кДж; 663 с. **2.24.** 314 кДж;

5 мин 14 с. 2.25. а) -172 кДж, б) $2,25 \cdot 10^3$ кДж, в) $2,08 \cdot 10^3$ кДж, г) $2,25 \cdot 10^3$ кДж. 2.26. $\omega = -147$ кДж; $q = 2,44 \cdot 10^3$ кДж; $\Delta U = -2,29 \cdot 10^3$ кДж; $\Delta H = 2,44 \cdot 10^3$ кДж. 2.27. $2,25 \cdot 10^3$ кДж, $2,44 \cdot 10^3$ кДж; $3,75$ кВт, $4,07$ кВт; 23 км, 25 км. 2.28. $3,14$ кДж. 2.29. $q = -22,2$ кДж; $\omega_{\text{отн}} = 1,7$ кДж; $\Delta H_{\text{исп}} = 22,2$ кДж; $\Delta U_{\text{исп}} = 20,5$ кДж. 2.30. $\Delta H_{\text{исп, м}} = 98,9$ кДж/моль; $\Delta U_{\text{исп, м}} = 96,2$ кДж/моль.

Глава 3

3.1. Масса, энтальпия, восприимчивость, теплоемкость. 3.2. 0; 0. 3.3. а) $-7,0$ мм³, б) $-2,1$ см³. 3.4. $\delta V_T = -2,6$ см³; общий эффект равен $-2,6$ см³ при 100 футах и $-4,7$ см³ при 5000 морских саженях. 3.6. $d \ln p/dt = (1/\tau_V) - (1/\tau_T)$; p не зависит от времени, когда $\tau_T = \tau_V$. 3.7. $(\partial p/\partial T)_V = nR/(V - nb)$; $(\partial p/\partial V)_T = -nRT/(V - nb)^2 + 2n^2a/V^3$. 3.10. $\mu_{\text{ДТ}}C_p = -\{nbRTV^2 - 2an(V - nb)\}^2/[RTV^3 - 2an(V - nb)^2]$; $\mu_{\text{ДТ}}(\text{Xe}) = 1,46$ К/атм. 3.11. $T_I = 2(a/bR) \times (1 - nb/V)^2$; $T_{I, r} = (27/4)(1 - 1/3V_r)^2$. 3.12. $-4,2$ атм. 3.13. $1,3$ К/атм. 3.14. $(\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V$. 3.15. $0,29$ К/атм. 3.16. $(\partial U/\partial V)_T = 3k_F S \delta S/V$; $(\partial U/\partial T)_p = 3nR + 3\alpha k_F S \delta S$. 3.17. а) $0,91$ мм³, б) $0,015$ мм³. 3.18. $\lambda \approx 0,9$; $C_{p, m} - C_{v, m} \approx 9,2$ Дж/(К·моль). 3.19. а) $0,77$ Дж/(К·моль); $0,3$ кДж, б) 38 Дж/(К·моль); $12,2$ кДж. 3.20. C_6H_6 $2,2 \cdot 10^9$ Дж/м³; бензол $3,9 \cdot 10^8$ Дж/м³. 3.21. $0,76$ кДж для каждого; величины отличаются лишь на $\alpha p V_m \Delta T \approx 5$ мДж. 3.22. $\omega = -20$ Дж; $q = 0$; $\Delta U = -20$ Дж; $\Delta H = -25,8$ Дж; $\Delta T = -0,35$ К. 3.23. а) 226 К, б) 234 К. 3.24. $31,6$ Дж/(К·моль). 3.25. $1,31$; $41,3$ Дж/(К·моль). 3.26. $\Delta U_m = -1,57$ кДж; $\Delta H_m = -1,98$ кДж. 3.28. $5/3$; $4/3$. 3.29. $1 + 2/3\lambda$; $1 + 1/3\lambda$. 3.30. а) $1,67$, б) $1,34$. 3.31. а) $1,02$ км/с, б) 346 м/с. 3.32. $1,24$; $34,6$ Дж/(К·моль). 3.33. 357 Гц («фа» выше «до» первой октавы).

Глава 4

4.1. а) экзотермическая, б) и в) эндотермические. 4.2. а) $227,8$ кДж/моль, б) $-57,2$ кДж/моль, в) $-176,0$ кДж/моль, г) $-32,9$ кДж/моль. 4.3. 641 Дж/К. 4.4. а) $-2,80 \cdot 10^3$ кДж/моль, б) -2802 кДж/моль, в) $-1,28 \cdot 10^3$ кДж/моль. 4.5. 358 Дж/(К·моль). 4.6. $\Delta H_m = 17,7$ кДж/моль; $\Delta H_f^\circ = 166$ кДж/моль. 4.7. $\Delta H_m = -2092$ кДж/моль; $\Delta U_m = -2086$ кДж/моль. 4.8. -2130 кДж/моль; -2130 кДж/моль; $10,31$ кДж. 4.9. $78,6$ кДж/моль. 4.10. -383 кДж/моль. 4.11. а) $-6,20$ кДж/моль, б) $-7,73$ кДж/моль, в) $7,78$ кДж/моль. 4.12. $-97,8$ кДж/моль. 4.15. а) $0,47$ г, б) $0,47$ кг. 4.16. $11,30$ кДж/моль. 4.17. $1,90$ кДж/моль. 4.18. $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + (1/2)\Delta b(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c[(1/T_2) - (1/T_1)]$. 4.19. $-59,7$ кДж/моль. 4.20. а) $-299,88$ кДж/моль, б) $-242,7$ кДж/моль. 4.21. $-283,57$ кДж/моль; $-283,46$ кДж/моль. 4.22. $\Delta U(T_2) = \Delta U(T) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$. 4.23. а) -1059 кДж/моль; б) -2338 кДж/моль. 4.24. $\Delta H_{c, m} =$

$= -4359$ кДж/моль; ΔH (до молочной кислоты) $= -1286$ кДж/моль.
4.25. 10 м. **4.26.** $2,4 \cdot 10^3$ кДж; 155 г; 82°F . **4.27.** ΔH_c° (жидк.) $= -2205$ кДж/моль; ΔU_c° (газ) $= -2213$ кДж/моль; ΔU_c (жидк.) $= -2215$ кДж/моль. **4.28.** -2203 кДж/моль; -2213 кДж/моль.
4.29. 150 кДж/моль. **4.30.** $\Delta H_{\text{солев. м}}$ (KF) (кДж/моль) $= -35,4 + 6,2m$; $\Delta H_{\text{солев. м}}$ (KFасОН) (кДж/моль) $= 3,1 + 0,9m$. **4.31.** 1171 кДж/моль. **4.32.** 22,1 кДж/моль. **4.33.** -1890 кДж/моль. **4.34.** $-45,5$ кДж/моль.

Глава 5

5.1. а) $6125 \cdot 10^{-2}$, б) $9,77 \cdot 10^{-4}$, в) $1,55 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-10^{23}} \approx 0$. **5.2.** а) 91,5 Дж/К, б) 67,0 Дж/К. **5.3.** 45,4 Дж/К. **5.4.** а) 0, б) 51,2 Дж/К.
5.5. 152,67 Дж/(К·моль). **5.6.** а) 200,7 Дж/(К·моль), б) 232,0 Дж/(К·моль). **5.7.** 2,83 Дж/К. **5.8.** 17,0 Дж/К. **5.9.** 36,0 Дж/К. **5.10.** а) $\Delta S_{\text{сист}} = 2,88$ Дж/К; $\Delta S_{\text{окр}} = 0$; $\Delta S_{\text{всел}} = 2,88$ Дж/К, б) $\Delta S_{\text{сист}} = 2,88$ Дж/К; $\Delta S_{\text{окр}} = 0$; $\Delta S_{\text{всел}} = 2,88$ Дж/К, в) $\Delta S_{\text{сист}} = 0$; $\Delta S_{\text{окр}} = 0$; $\Delta S_{\text{всел}} = 0$. **5.11.** а) 21,3 Дж/(К·моль), б) $-109,7$ Дж/(К·моль). **5.12.** $-0,11$ кДж/моль; 0,34 кДж/моль. **5.13.** а) 109 Дж/(К·моль), б) 87,3 Дж/(К·моль) (изменения в системе). **5.14.** Вода 11,8 Дж/(К·моль); бензол 84,4 Дж/(К·моль). **5.15.** а) 0,29 кДж/моль, б) 0,29 кДж/моль. **5.16.** 798 кДж/моль; 802,8 кДж/моль. **5.17.** а) 29,63 Дж/(К·моль), б) 31,63 Дж/(К·моль). **5.18.** 152,0 Дж/(К·моль). **5.20.** $w(1) = RT_h \ln(V'/V_1)$; $w(2) = C_{V, \text{ м}}(T_c - T_h)$; $w(3) = RT_c \ln(V''/V'')$; $w(4) = C_{V, \text{ м}}(T_h - T_c)$; $q(1) = -w(1)$; $q(2) = q(4) = 0$; $q(3) = -w(3)$; $\Delta S(1) = R \ln(V'/V_1)$; $\Delta S(2) = \Delta S(4) = 0$; $\Delta S(3) = R \ln(V''/V'')$; $\Delta U(1) = \Delta U(3) = 0$; $\Delta U(2) = w(2)$; $\Delta U(4) = w(4)$.
5.24. 0,11; 0,38. **5.25.** 0,10 кг; 0,03 кг. **5.26.** 6,9 км. **5.28.** $-1,86$ Дж/(К·моль). **5.29.** 22,6 Дж/К. **5.30.** 0,95 Дж/(К·моль). **5.31.** 12,1 Дж/(К·моль); $-12,1$ Дж/(К·моль); 0. **5.32.** а) -155 Дж/(К·моль), б) $-16,0$ Дж/(К·моль), в) 513,2 Дж/(К·моль). **5.33.** а) -184 кДж/моль, б) $-212,0$ кДж/моль, в) -5798 кДж/моль. **5.34.** а) $-163,2$ Дж/(К·моль); $-285,83$ кДж/моль; $-237,2$ кДж/моль, б) $-146,6$ Дж/(К·моль); $-205,2$ кДж/моль; $-161,5$ кДж/моль, в) $-208,5$ Дж/(К·моль); $-317,8$ кДж/моль; $-255,7$ кДж/моль. **5.35.** 96,864 Дж/(К·моль); 76,6 Дж/(К·моль). **5.38.** 243 Дж/(К·моль); 34,4 кДж/моль; -128 Дж/(К·моль).

Глава 6

6.4. $(\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V$. **6.5.** а) 0, б) $-8,2$ Дж/атм; $-8,2$ Дж. **6.6.** а) 306 Дж/м³, б) 30,6 кДж/м³. **6.8.** $(\partial C_V/\partial V)_T = (RT/V^2)(\partial^2 B T/\partial T^2)_V$; 1,2 Дж/(К·моль). **6.10.** $\mu_j C_V = p - T\alpha/\kappa$. **6.11.** $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2$; а) 0,23 кДж/м³, б) 23 кДж/м³. **6.12.** $(\partial U/\partial V)_T = ap/RTV$; $(\partial U_r/\partial V_r)_T = p_r/T_r V_r$. **6.14.** $q = RT \cdot \ln[(V_r - b)/(V_1 - b)]$. **6.15.** $T dS = C_p dT - T(\partial V/\partial T)_p dp$; $q = -\alpha TV(p_1 - p_2)$; $-0,5$ кДж. **6.16.** а) $-17,0$ кДж, б) 8,87 кДж, в) $-8,1$ кДж. **6.17.** 1,00 кДж.

- 6.18. $G(p_f) \approx G(p_1) + V\Delta p - (1/2)\kappa V(\Delta p)^2$. 6.19. а) 72,12 Дж/моль (ошибка $\sim 0,01\%$), б) 7,130 кДж/моль (ошибка $\sim 1\%$). 6.20. а) 182,6 Дж/моль, б) 14,09 кДж/моль. 6.21. $\Delta G(T_f) \approx \tau \Delta G(T_1) + (1 - \tau) \Delta H(T_1)$. 6.22. $-231,89$ кДж/моль; $-231,84$ кДж/моль. 6.23. а) 6,94 кДж/моль, б) 106 кДж/моль. 6.24. 20 кДж/моль. 6.25. 11,4 кДж. 6.26. $G(p_f) = G(p_1) + p^*V_0 \{1 - \exp[-(p_f - p_1)/p^*]\}$, где $\exp x = e^x$. 6.27. 73,1 атм. 6.28. $f = p\gamma$; $\ln \gamma = Bp/RT + (1/2) \times (C - B^2) p^2/R^2T^2$. 6.29. а) 0,9991 атм, б) 0,99999 атм. 6.30. 1,00095 атм. 6.31. а) 0,9894 атм, б) 34,4 атм. 6.32. $f = p \times \exp[\sqrt{(1 + 4pB/R)} - 1]/(1/2)[1 + \sqrt{(1 + 4pB/R)}]$.

Глава 7

- 7.1. 2,8666 кДж/моль. 7.2. а) 2,8666 кДж/моль, б) 99,157 кДж/моль. 7.3. а) $-22,0$ Дж/(К·моль), б) -109 Дж/(К·моль). 7.4. а) $-1,65 \times 10^{-4}$ кДж/(моль·атм), б) 3,04 кДж/(моль·атм). 7.5. 110 Дж/моль. 7.6. 0,55 кДж/моль; 0,61 кДж/моль. 7.7. $-7,5^\circ\text{C}$. 7.8. $8,7^\circ\text{C}$. 7.9. 0,36 К. 7.10. $\delta T = 0,07$ К. 7.12. 10,2 мм рт. ст. 7.13. 63 кДж/моль; 490 К. 7.14. 22°C . 7.15. 24 г/с. 7.16. а) 1,7 кг, б) 30,8 кг, в) 1,4 г. 7.17. а) 17 мм рт. ст., б) 1,2 кг. 7.18. а) 357 К, б) 34,9 кДж/моль. 7.19. 55 кДж/моль; $227,5^\circ\text{C}$. 7.20. $1/T'_{\text{кип}} = 1/T_{\text{кип}} + (MgL/T'_{\text{кип}}\Delta H_m)h$; 363 К. 7.21. ΔH_m (Дж/моль) = 0,1203 [R, Дж/(К·моль)] a; 0,039 мм рт. ст. 7.22. 3 мм рт. ст. 7.27. а) 13,7, б) 8,8. 7.28. 6,10 кДж; 61 с. 7.29. $\omega = C_p \ln(T_f - T_1) - T_h \ln(T_f/T_1)$. 7.30. 6,85 кДж; 69 с; 6,85 кДж. 7.31. $3,7 \cdot 10^{-7}$ Дж. 7.32. $6,73 \cdot 10^{-6}$ Дж. 7.33. $8 \cdot 10^{-6}$ Дж; 8 с. 7.34. а) 0, б) 9,6 кДж. 7.35. 17 Вт. 7.36. а) 0,05, б) $5 \cdot 10^{-5}$, в) $5 \cdot 10^7$. 7.37. 9,5 Дж, 9,5 Дж. 7.38. а) 1,0002, б) 1,020. 7.40. а) 1,49 см; 1,25 см, б) 14,9 см; 12,5 см. 7.41. 5,8 см; 440 Н/м². 7.43. $h = (2\gamma/\rho gr) \cos \theta$. 7.44. $(\partial V/\partial \sigma)_{p,T} = (1/2) r$.

Глава 8

- 8.1. 17,48 см³/моль (NaCl); 18,07 см³/моль (H₂O). 8.2. а) $-1,39$ см³/моль, б) 18,04 см³/моль. 8.5. 886,4 см³; 887,7 см³. 8.6. 45,7 г каждого; 57,6 см³ этанола и 45,7 см³ воды; 0,97 см³. 8.8. Покажите, что $(\partial V_A/\partial x_B)/(\partial V_B/\partial x_B) = -x_B/(1 - x_B)$. 8.9. Покажите, что $\partial \ln p_B/\partial \ln x_B = 1$, если $p_A = x_A p_A^*$. 8.10. 80,36 см³/моль. 8.11. -351 Дж; 1,18 Дж/К. 8.12. -702 Дж; 2,36 Дж/К; -133 Дж. 8.13. 4,69 Дж/(К·моль). 8.14. $-18,5$ кДж; 62,0 Дж/К; 0. 8.15. а) 1 : 1, б) 1,00 : 0,860. 8.16. а) $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, б) $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм². 8.17. N₂ $5,1 \times 10^{-4}$ моль/кг; O₂ $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. 8.18. 0,3 моль/кг. 8.19. $3,94 \times 10^5$ мм рт. ст. 8.20. 0,920 : 0,080; 0,968 : 0,032. 8.21. $K_f = 32$ К/(моль/кг); $K_b = 5,22$ К/(моль/кг). 8.22. $-1,3^\circ\text{C}$. 8.23. 82. 8.24. $\pm 0,05$ К. 8.26. (104 К) x_s ; (103 К) x_s . 8.27. $-0,16^\circ\text{C}$. 8.28. CaCl₂. 8.30. 5 или 6. 8.31. $x_s = 0,92$. 8.33. 87000. 8.34. 14000. 8.35. а) $y_T = 0,36$, б) $y_T = 0,82$. 8.37. 119°C ; $x_T = 0,410$; жидкость : пар = 0,73. 8.38. 4. 8.39. 9.

Глава 9

- 9.1. (а), (в), (д). 9.2. а) -92 кДж/моль, в) -64 кДж/моль, д) $-486,69$ кДж/моль; (б) и (г) предпочтительны. 9.3. а) 51 кДж/моль, б) 51 кДж/моль. 9.4. $9,5/\ln K_0$; $100 (K_0^{0,1} - 1)$. 9.5. а) 775 , б) $6,01 \times 10^5$, в) $1,29 \cdot 10^{-3}$. 9.6. $-14,4$ кДж/моль. 9.7. $1,68 \cdot 10^{-5}$. 9.8. а) $9,00$; $30,3$, б) $-12,8$ кДж/моль; $-20,8$ кДж/моль, в) 155 кДж/моль, г) 240 Дж/(К·моль). 9.9. $0,303$; $0,109$; -108 кДж/моль. 9.10. $1,8 \cdot 10^{-10}$, $1,3 \cdot 10^{-5}$. 9.11. 57 кДж/моль. 9.12. H_2 $14,7$ кДж/моль; CO $18,8$ кДж/моль. 9.13. а) 319 К, б) 373 К. 9.14. $x(\text{H}_2) = 0,01$; $x(\text{I}_2) = 0,11$; $x(\text{HI}) = 0,78$. 9.17. $K = [16(2 - \xi)^2 \xi^2 / 27(1 - \xi)^4] [1/(p, \text{атм})^2]$. 9.18. $\xi_e = 1 - \{1/[1 + (3/4)\sqrt{3K_p(p, \text{атм})}]\}$. 9.20. 0 ; $0,091$ кДж/моль. 9.21. $-66,1$ кДж/моль; -142 Дж/(К·моль). 9.22. $157,6$ кДж/моль. 9.23. $8,3$; $-5,2$ кДж/моль; $-55,6$ кДж/моль; -169 Дж/(К·моль). 9.24. K_p (средняя) $= 104$; $K'_p = 760K_p$. 9.25. -137 кДж/моль. 9.26. $-98,2$ кДж/моль; -301 Дж/(К·моль); $1,04 \cdot 10^{-6}$. 9.27. 1 ; $34,5$ кДж/моль; 157 Дж/(К·моль). 9.28. $(\partial \ln K_p / \partial p)_T \approx [2a(\text{HI})p(\text{HI}) - a(\text{I}_2)p(\text{I}_2) - a(\text{H}_2)p(\text{H}_2)] p/RT$. 9.29. $212,2$ кДж/моль; $216,8$ кДж/моль. 9.30. $3,3 \cdot 10^6$ кДж; $-9,4 \cdot 10^5$ кДж. 9.31. $\Delta G(T_2) = \Delta G(T_1) + [(T_1 - T_2)/T_1] [\Delta H(T_1) - \Delta G(T_1)] + (T_2 - T_1) \times \times (\Delta a - \Delta b) + (1/2) \Delta b (T_2^2 - T_1^2) - T_2 \Delta a \ln(T_2/T_1) - \Delta c [(1/T_2) - (1/T_1)] - 2\Delta c T_2 [(1/T_2^2) - (1/T_1^2)]$. 9.32. $-236,312$ кДж/моль. 9.33. $S(T) = [H(T) - H(0)]/T - F_0(T)$. 9.34. а) $123,5$ кДж/моль, б) $-20,2$ кДж/моль; $25,3$ кДж/моль. 9.35. а) $3,5 \cdot 10^7$, б) 129 ; $0,21$.
- 9.36. $F_{298}(T) = F_{298}(298) + \int_{298 \text{ К}}^T C_p(T') [(T' - T)/TT'] dT'$.

Глава 10

- 10.2. а) 2 , б) 2 , в) 3 . 10.3. $dG \sim \delta T dn$; $dG \sim \delta p dn$. 10.4. $C = 1$, $P = 2$. 10.5. $P = 2$, $C = 1$; $P = 2$, $C = 2$. 10.6. $C = 2$; $P = 3$; $F = 1$. 10.7. $C = 2$; $P = 2$; $F = 2$. 10.9. а) 2150°C , б) жидк. + + раств.; $x(\text{MgO}) = 0,35$; $y(\text{MgO}) = 0,18$; жидк. + раств. = $0,42$, в) 2650°C . 10.11. а) жидк.: раств. = 5 , б) жидк.: раств. = 0 . 10.14. $t_{\text{в. в.}} = 122^\circ\text{C}$; $t_{\text{н. в.}} = 8^\circ\text{C}$. 10.15. Одна фаза до $\omega = 0,18$; две фазы до $\omega = 0,84$; затем одна фаза. 10.18. 215°C . 10.19. а) 320 г Ag в 100 г Sn , б) разлагается, в) 35 г Ag_3Sn в 100 г Ag , г) 230 г Sn в 100 г Ag . 10.21. MgCu_2 выделяется при $\sim 700^\circ\text{C}$, затвердевает при 560°C с образованием $\text{MgCu}_2 + \text{Mg}_2\text{Cu}$. 10.25. 2 фазы; добавить 81 г или удалить 46 г. 10.26. 2 фазы; $A : B = 4,1$. 10.28. а) 2 фазы, б) 3 фазы, в) 1 фаза, г) точка инвариантности. 10.29. а) $19,5$ моль/кг, б) $23,8$ моль/кг.

Глава 11

- 11.1. $I = [(1 + \sum_j j n_j M_{j, \text{м}}) / 2\rho_{\text{раств}}] \sum_j c_j z_j^2$. 11.3. $0,9$ моль/кг. 11.4.

2,52 моль/кг. 11.5. 0,25 моль/кг. 11.7. $a(\text{KCl}) = \gamma_{\pm}^2 m^2$; $a(\text{MgCl}_2) = 4\gamma_{\pm}^3 m^3$; $a(\text{FeCl}_3) = 27\gamma_{\pm}^4 m^4$; $a(\text{CuSO}_4) = \gamma_{\pm}^2 m^2$; $a[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 108\gamma_{\pm}^5 m^5$. 11.8. а) $-1,92$ кДж, б) $-52,9$ кДж. 11.9. а) $3,64 \cdot 10^{10}$ Н, б) $3,64 \cdot 10^8$ Н, в) $3,64 \cdot 10^{-4}$ Н. 11.10. а) $2,68 \cdot 10^{10}$ Н, б) $1,82 \cdot 10^5$ Н, в) ~ 0 . 11.11. а) 5,54 нм, б) 5,30 нм. 11.12. 3,18 нм. 11.13. $-3,95$. 11.14. 0,964; 0,949; 0,920; 0,889; 0,847. 11.19. 0,773. 11.21. $pK'_a \approx pK_a - 2A [K_a c^\circ (\text{HA})]^{1/4} = 4,719$. 11.22. $1,80 \cdot 10^{-10}$; $9,04 \cdot 10^{-7}$. 11.23. $7,02 \cdot 10^{-7}$ моль/кг. 11.25. $4,99 \cdot 10^{-11}$ моль/кг. 11.26. $\lg m_{\text{MX}} = (\frac{1}{2}) \lg K_s + A \sqrt{I}$. 11.27. а) $1,80 \cdot 10^{-9}$ моль/кг, б) $1,80 \cdot 10^{-8}$ моль/кг, в) $1,51 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. 11.28. $m \approx 1,346 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. 11.29. $K_{\text{пр}} = 1,58 \cdot 10^{-10}$ моль/кг; $\gamma_{\pm} = 0,800$. 11.30. 386 кДж/моль. 11.31. $-0,770$ В. 11.33. $\Delta\phi(\text{M}, \text{S}) = \Delta\phi^\circ(\text{M}, \text{S}) - (RT/F) \ln a_{\text{OH}^-}$; $-37,6$ мВ.

Глава 12

12.1. а) П: $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$; Л: $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$; $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{HCl}$, б) П: $\frac{1}{2} \text{Sn}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}^{2+}$; Л: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $\frac{1}{2} \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, в) П: $\frac{1}{2} \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$; Л: $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cu}$; $\frac{1}{2} \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{Cu} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$, г) П: $\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$; Л: $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$; $\text{AgBr} + \text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{AgCl} + \text{Br}^-$. 12.2. а) $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})||\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu}$, б) $\text{H}_2(\text{газ})|\text{HCl}(\text{aq})|\text{AgCl}$, Ag , в) $\text{O}_2(\text{газ})|\text{HCl}(\text{aq})|\text{H}_2(\text{газ})$, г) $\text{Na}|\text{NaI}(\text{EtNH}_2)|\text{Na}$, $\text{Hg}|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{H}_2(\text{газ})$, д) $\text{H}_2(\text{газ})|\text{HI}(\text{aq})|\text{I}_2$. 12.3. Для элемента из 12.2; а) 1,100 В, б) 0,2223 В, в) 1,229 В, г) 1,886 В, д) 0,5355 В. 12.4. а) -364 кДж/моль, б) $-202,3$ В, в) -285 В, г) 123 кДж/моль. 12.5. а) $1,00 \cdot 10^{16}$, б) $1,44 \cdot 10^{83}$, в) $5,8 \cdot 10^{-7}$. 12.6. а) 1,100 В, б) -212 кДж/моль, в) $1,9 \cdot 10^{37}$. 12.7. $3\text{Sn}^{4+} + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{Sn}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$; а) 1,83 В; 1,81 В, б) -1048 кДж/моль, в) 10^{184} . 12.8. 1,85 В. 12.9. 0,941 В. 12.10. 17,8 мВ; $-11,8$ мВ. 12.11. 0,469 В. 12.12. 1,000 атм, 1,000; 34,6 атм, 0,691; 44,3 атм, 0,443. 12.13. $E = E^\circ + (2RT/F) \times \ln(1 + \kappa t)$; $(\partial E/\partial t) = (2RT/F)/(1 + \kappa t)$. 12.14. 1,229 В; 119 кДж/моль. 12.15. 2877 кДж/моль; 2739 кДж/моль; 2748 кДж/моль. 12.17. а) 0,2223 В, б) 0,2223 В. 12.18. а) 0,0796, б) 0,7957, в) 1,10. 12.19. $\Delta G_m^\circ = -21,458$ кДж/моль; $\Delta H_m^\circ = -40,032$ кДж/моль; $\Delta S_m^\circ = -62,296$ Дж/(К·моль), $\Delta G^\circ = -131,18$ кДж/моль; $\Delta H_m^\circ = -167,06$ кДж/моль; $\Delta S_m^\circ = -33,9$ Дж/(К·моль). 12.20. 0,926. 12.21. $-0,6718$ В. 12.22. а) $9,19 \cdot 10^{-9}$ моль/кг, б) $8,44 \cdot 10^{-17}$. 12.24. 0,26838 В; 0,99895. 12.25. $pK_w(20^\circ\text{C}) = 14,23$; $pK_w(25^\circ\text{C}) = 14,01$; $pK_w(30^\circ\text{C}) = 13,79$; $\Delta H_m^\circ = 74,9$ кДж/моль; $\Delta S_m^\circ = -17,1$ Дж/(К·моль).

12.26. 0,2916 В. **12.27.** $A_{\text{расч}} = 0,419$; $A_{\text{экср}} = 0,317$. **12.28.** $c_{\text{H}^+}^2 = K_w K_a / (K_a + c + c_{\text{H}^+} - K_w / c_{\text{H}^+})$. **12.30.** а) 5,1, б) 8,88, в) 9,38, г) 2,88. **12.31.** 8,43; 9,43. **12.32.** $c_{\text{H}^+} + c_s = (c_a + c_s) / [1 + (c_{\text{H}^+} / K_a)] + K_w / c_{\text{H}^+}$; $\text{pH} \approx \text{p}K_a + \lg(c_s / c_a)$. **12.38.** -1,1 В.

Глава 13

13.1. а) $3,31 \cdot 10^{-19}$ Дж; 199 кДж/моль, б) $3,61 \cdot 10^{-19}$ Дж; 218 кДж/моль, в) $4,97 \cdot 10^{-19}$ Дж; 299 кДж/моль, г) $9,93 \cdot 10^{-19}$ Дж; 598 кДж/моль, д) $1,32 \cdot 10^{-15}$ Дж; $79,8 \cdot 10^4$ кДж/моль, е) $1,99 \cdot 10^{-23}$ Дж; 0,012 кДж/моль. **13.2.** а) $1,10 \cdot 10^{-27}$ кг·м/с; 0,66 м/с, б) $1,20 \cdot 10^{-27}$ кг·м/с; 0,72 м/с, в) $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг·м/с; 0,99 м/с, г) $3,31 \cdot 10^{-27}$ кг·м/с; 1,98 м/с, д) $4,42 \times 10^{-24}$ кг·м/с; 2640 м/с, е) $6,63 \cdot 10^{-32}$ кг·м/с; $3,96 \cdot 10^{-5}$ м/с. **13.3.** 21,1 м/с. **13.4.** а) $2,77 \cdot 10^{18}$ с⁻¹, б) $2,77 \cdot 10^{20}$ с⁻¹. **13.5.** а) $1,59 \times 10^{-33}$ Дж/м³, б) $2,50 \cdot 10^{-4}$ Дж/м³. **13.6.** $hc/5k$. **13.7.** $6,51 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. **13.8.** 6000 К. **13.9.** а) 19,7 Дж/(К·моль), б) 22,4 Дж/(К·моль), в) 24,4 Дж/(К·моль); классическая величина 24,9 Дж/(К·моль) при всех температурах. **13.10.** 341 К. **13.11.** а) Испускания нет, б) $3,19 \times 10^{-19}$ Дж (1,99 эВ); 837 км/с. **13.12.** 6,93 кэВ. **13.13.** а) 2,426 пм, б) $1,32 \cdot 10^{-15}$ м. **13.15.** а) 399 кДж/моль, б) $39,9 \cdot 10^{-13}$ кДж/моль, в) $3,99 \cdot 10^{-13}$ кДж/моль. **13.16.** а) $6,626 \cdot 10^{-29}$ м, б) $6,626 \cdot 10^{-36}$ м, в) 73 пм, г) 123 пм; 38,8 пм; 3,88 пм. **13.17.** $1,06 \cdot 10^{28}$ м/с; $1,06 \cdot 10^{-27}$ м. **13.18.** $5,3 \cdot 10^{-25}$ кг·м/с. **13.19.** а) 0,020, б) 0,007, в) 0,110, г) 0,5, д) 0,61. **13.20.** $9,0 \cdot 10^{-6}$; $1,2 \cdot 10^{-6}$. **13.21.** а) $\sqrt{2/L}$, б) $1/c \sqrt{2L}$, в) $1/\sqrt{(\pi a_0^3)}$, г) $1/\sqrt{(32\pi a_0^5)}$. **13.22.** а) $1,80 \cdot 10^{-19}$; 109 кДж/моль; 1,13 эВ; 9090 см⁻¹, б) $6,62 \cdot 10^{-19}$; 399 кДж/моль; 4,14 эВ; 33300 см⁻¹. **13.23.** $7,48 \cdot 10^{-13}$ кДж/моль; $2,24 \cdot 10^{-9}$; $1,12 \cdot 10^{-9}$ кДж/моль. **13.24.** $E_{lmn} = (h^2/8m) [(1/L_x)^2 + (m/L_y)^2 + (n/L_z)^2]$; $E_{lmn} = (h^2/8mL^2) (l^2 + m^2 + n^2)$. **13.25.** $g = 1/2 \sqrt{mk/\hbar^2}$; $1/2 \hbar \omega$; $\hbar \sqrt{k/m}$. **13.26.** а) $3,3 \cdot 10^{-34}$ Дж, б) $3,3 \cdot 10^{-33}$ Дж, в) $2,2 \cdot 10^{-29}$ Дж, г) $4,7 \cdot 10^{-21}$ Дж; 2,8 кДж/моль, д) $3,14 \cdot 10^{-20}$ Дж; 1580 см⁻¹. **13.28.** HI (314,2 Н/м); HBr (411,8 Н/м); HCl (515,9 Н/м); NO (1595 Н/м); CO (1902 Н/м). **13.30.** $78,23 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $6,541$ см⁻¹; $1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. **13.37.** $\theta = \arccos \{m/\sqrt{l(l+1)}\} = \arccos \{m_s/\sqrt{s(s+1)}\}$; 54°44'. **13.38.** а) Полюса, б) экватор, в) экватор. **13.39.** а) $x = \frac{1}{2}L$ для обоих, б) π . **13.40.** а) $L/2 \sqrt{3}$, б) $\pi/\sqrt{3}$. **13.41.** $\langle x \rangle$ для $n = 0, 1, 2$; $[\delta x]_{n=0} = \sqrt{(\hbar/2m\omega)}$; $[\delta x]_{n=1} = \sqrt{(3\hbar/2m\omega)}$; $[\delta x]_{n=2} = \sqrt{(5\hbar/2m\omega)}$. **13.42.** а) $\hbar k$, б) 0, в) 0, г) 0. **13.43.** а) ik , в) 0. **13.44.** а) $-k^2$, б) $-k^2$, в) 0, г) 0. **13.45.** 0; 0; 0; $\hbar i$; 0. **13.46.** Нет; да; да. **13.47.** $l_{x, \text{оп}} = (\hbar/i) \{y (\partial/\partial z) - z (\partial/\partial y)\}$ и т. д.; нет.

Глава 14

14.1. $n_2 \rightarrow n_1 = 6$. **14.2.** 397,13 нм; 3,40 эВ. **14.3.** 987663 см⁻¹. **14.4.**

137175 см⁻¹; 185187 см⁻¹. 14.5. 3,3594·10⁻²⁷ кг. 14.6. 7616 см⁻¹; 10282 см⁻¹; 6,80 эВ; 11516 см⁻¹. 14.7. $E = -R_H/n^2$. 14.8. Траектория невозможна; угловой момент должен быть нулевым. 14.9. $r^* = a_0/Z$; а) 26 пм, б) 5,9 пм. 14.10. 0,42 пм. 14.11. а) 0, б) 0, в) $\hbar/\sqrt{6}$, г) $\hbar/\sqrt{2}$, д) $\hbar/\sqrt{2}$. 14.12. Ближе; 698 пм. 14.13. $E_0 = -ZR_H$; -122 эВ. 14.14. $z = \pm 2a_0/Z = \pm 106$ пм. 14.15. а) Невырожденный, б) 9, в) 25. 14.16. б), в), д). 14.17. а) 2, б) 6, в) 10, г) 18. 14.18. H 1s; He (1s)²; Li (1s)² 2s; Be (1s)² (2s)²; B (1s)² (2s)² 2p_x; C (1s)² (2s)² 2p_x2p_y; N (1s)² (2s)² 2p_x2p_y2p_z; O (1s)² (2s)² (2p_x)² 2p_y2p_z; F (1s)² (2s)² (2p_x)² (2p_y)² 2p_z; Ne (1s)² (2s)² × × (2p_x)² (2p_y)² (2p_z)² = KLM; Na KLM3s; Mg KL (3s)²; Al KL (3s)² 3p_x;; Cl KL (3s)² (3p_x)² (3p_y)² (3p_z); Ag KL (3s)² (3p_x)² (3p_y)² (3p_z)² = = KLM. 14.19. 987663 см⁻¹; 122,5 эВ. 14.20. 43505 см⁻¹; 5,39 эВ. 14.21. 14,0 эВ; 4,1 эВ. 14.22. I_D = 1,000272 I_H. 14.23. $j = 7/2, 5/2$. 14.24. ⁴¹/₂, ³⁹/₂. 14.25. а) J = 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, б) Одинаковые; [J(J + 1)]^{1/2} ħ. 14.27. а) 1, 0; 3, 0 состояний, б) ³/₂, ¹/₂; ¹/₂; ¹/₂; 4, 2, 2 состояний, в) 2, 1, 1, 1, 0, 0; 5, 3, 3, 3, 0, 0 состояний. 14.28. (¹S) 0; 1 состояние (²P) ³/₂, ¹/₂; 4, 2 состояний (³P) 2, 1, 0; 5, 3, 1 состояний (³D) 3, 2, 1; 7, 5, 3 состояний (²D) ⁵/₂, ³/₂; 6, 4 состояний (¹D) 2; 5 состояний (⁴D) ⁷/₂, ⁵/₂, ³/₂, ¹/₂; 8, 6, 4, 2 состояний. 14.29. ¹S нет; ²P_{3/2} ↔ ²D_{5/2}, ²D_{3/2}; ²P_{1/2} ↔ ²D_{3/2}; ³P₂ ↔ ³D₃, ³D₂, ³D₁; ³P₁ ↔ ³D₂, ³D₁; ³P₀ ↔ ³D₁; ¹D нет; ⁴D нет. 14.30. а) ²S_{1/2}, б) ²P_{1/2}, ²P_{3/2}, в) ²D_{5/2}, ²D_{3/2}, г) ²P_{3/2}, ²P_{1/2}. 14.31. 2,14 Т. 14.32. а) 1, б) ⁴/₃, в) ¹/₃. 14.33. Используйте g (³S) = 2; g (³P) = ³/₂.

Глава 15

15.7. а) 8,61·10⁻⁷, б) 8,61·10⁻⁷, в) 3,7·10⁻⁷, г) 4,86·10⁻⁷. 15.8. а) 1,96·10⁻⁶, б) 1,96·10⁻⁶, в) 0, г) 5,47·10⁻⁷. 15.11. $N = 1/\sqrt{[2(1 + S)]}$. 15.14. $R/a_0 = 2,1$. 15.15. H₂⁻ (1sσ_g)² (1sσ_u^{*})²; N₂ (1sσ_g)² (1sσ_u^{*})² (2sσ_g)² × × (2sσ_u^{*})² (2pπ_u)⁴ (2pσ_g)²; O₂ (1sσ_g)² (1sσ_u^{*})² (2sσ_g)² (2sσ_u^{*})² (2pπ_u)⁴ (2pσ_g)² × × (2p_xπ_g^{*}) (2p_yπ_g^{*}); CO (1sσ_g)² (1sσ_u^{*})² (2sσ_g)² (2sσ_u^{*})² (2pπ)⁴ (2pσ)²; NO (1sσ_g)² (1sσ_u^{*})² (2sσ_g)² (2sσ_u^{*})² (2pπ)⁴ (2pσ)² (2pπ^{*}); CN (1sσ_g)² (1sσ_u^{*})² × × (2sσ_g)² (2sσ_u^{*})² (2pπ)⁴ (2pσ). 15.16. а) C₂, CN, б) NO, O₂, F₂. 15.17. σ, π, δ; а) (dσ)², б) (dσ)² (dπ)³, в) (dσ)² (dπ)⁴ (dδ)². 15.18. Да. 15.19. а) π_g^{*}, б) нельзя, в) δ_g, г) δ_u, д) a_{1u}, e_{2g}, e_{1u}, b_{1g}. 15.20. 472 кДж/моль (4,89 эВ). 15.21. Используйте e²/4πε₀R* = I - E_A. 15.22. CO₂, NO₂⁺, H₃O₂⁺. 15.23. NH₃⁺, CH₃, NO₃⁻, CO₃⁻. 15.27. 5 (ħ²/8m_eL²). 15.28. 4,32·10⁻¹⁸ Дж (2,70 эВ); поглощает голубой; кажется красным. 15.29. а) t¹ (1), t² (2), t³ (3), t⁴ (2), t⁵ (1), t⁶ (0), t⁶e (1), t⁶e² (2), t⁶e³ (1), t⁶e⁴ (0), б) t¹ (1), t² (2), t³ (3), t³e (4), t³e² (5), t⁴e² (4), t⁵e² (3), t⁶e² (2), t⁶e³ (1), t⁶e⁴ (0). 15.32. e⁴t⁶; более стабилен. 15.33. а) ψ ≈ H (1) F (2) + + H (2) F (1), б) ψ ≈ F (1) F (2), в) ψ = 0,89 ψ_{ков} + 0,45 ψ_{ион}.

Приложение

Полезные соотношения

$$RT \text{ (при } 298,15 \text{ К)} = 2,4789 \text{ кДж/моль}$$

$$RT/F \text{ (при } 298,15 \text{ К)} = 0,025693 \text{ В}$$

$$T, \text{ К: } 100 \quad 298 \quad 500 \quad 1000$$

$$T, \text{ см}^{-1}: 69,1 \quad 206 \quad 346 \quad 691$$

$$hc/k = 1,43878 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{К}$$

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Н/м}^2$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$$

$$= 96,486 \text{ кДж/моль} =$$

$$= 8065,5 \text{ см}^{-1}$$

$$1000 \text{ см}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} =$$

$$= 11,96 \text{ кДж/моль} = 0,1240 \text{ эВ}$$

$$1 \text{ кал (термохимическая)} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ дебай} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$1 \text{ Н} = 1 \text{ Дж/м} = 10^5 \text{ дин}$$

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$$

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$$

Префиксы

п	н	мк	м	с	д	к	М	Г
пико	нано	микро	милли	санти	деци	кило	мега	гига
10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^3	10^6	10^9

Фундаментальные постоянные

$$\text{Скорость света } c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$\text{Заряд протона } ^a e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$\text{Число Фарадея } F = Le = 9,64846 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$$

$$\text{Постоянная Больцмана } k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

$$\text{Газовая постоянная } R = Lk = 8,31441 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$$

$$1,98717 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)}$$

$$8,20575 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3 \cdot \text{атм/(К} \cdot \text{моль)}$$

$$\text{Постоянная Планка } h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$\hbar = h/2\pi = 1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

^a Заряд электрона равен $-e$.

Число Авогадро	L	$6,02205 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Единица атомной массы	$u = 10^{-3} \text{ кг} / (L \cdot \text{моль})$	$1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса электрона	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса протона	m_p	$1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса нейтрона	m_n	$1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Проницаемость вакуума	$\epsilon_0 = \mu_0^{-1} c^2$	$8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 / (\text{Дж} \cdot \text{м})$
Восприимчивость вакуума	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Дж} \cdot \text{с}^2 / (\text{Кл}^2 \cdot \text{м})$
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9,27408 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$
Ядерный магнетон	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	$5,05082 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$
Гравитационная постоянная	G	$6,6720 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{кг}^2$
Раднус Бора	a_0	$5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ м}$

Массы (m , а. е. м.)^а и природное содержание (в %) ^б некоторых изотопов

H
¹H(99,985)1,0078
²H(0,015)2,0141

Li
⁶Li(7,42)6,0151
⁷Li(92,58)7,0160

Na
²³Na(100)22,9898

B
¹⁰B(19,78)10,0129
¹¹B(80,22)11,0931

C
¹²C(98,89)12,0000
¹³C(1,11)13,0034

N
¹⁴N(99,63)14,0031
¹⁵N(0,37)15,0001

P
³¹P(100)30,9738

O
¹⁶O(99,76)15,9949
¹⁷O(0,037)16,9991
¹⁸O(0,204)17,9992

S
³²S(95,0)31,9721
³³S(0,76)32,9715
³⁴S(4,22)33,9679
³⁶S(0,014)35,9671

F
¹⁹F(100)18,9984

Cl
³⁵Cl(75,53)34,9688
³⁷Cl(24,47)36,9651

Br
⁷⁹Br(50,54)78,9183
⁸¹Br(49,46)80,9163

I
¹²⁷I(100)126,9045

He
³He(0,00013)3,0160
⁴He(100)4,0026

Ne
²⁰Ne(90,92)19,9924
²¹Ne(0,257)20,9938
²²Ne(8,82)21,9914

Ar
³⁶Ar(0,337)35,9675
³⁸Ar(0,063)37,9627
⁴⁰Ar(99,60)39,9623

Kr
⁷⁸Kr(0,35)77,9204
⁸⁰Kr(2,27)79,9164
⁸²Kr(11,56)81,9135
⁸³Kr(11,55)82,9141
⁸⁴Kr(56,90)83,9115
⁸⁶Kr(17,37)85,9106

^а 1 а. е. м. = 1,6605 · 10⁻²⁷ кг.
^б Цифры в скобках.

Периодическая таблица

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIБ	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	O		
¹ H 1,008															² He 4,003		
³ Li 6,941	⁴ Be 9,012														¹⁰ Ne 20,18		
¹¹ Na 22,99	¹² Mg 24,31														¹⁸ Ar 39,95		
¹⁹ K 39,10	²⁰ Ca 40,08	²¹ Sc 44,96	²² Ti 47,90	²³ V 50,94	²⁴ Cr 52,00	²⁵ Mn 54,94	²⁶ Fe 55,85	²⁷ Co 58,93	²⁸ Ni 58,71	²⁹ Cu 63,55	³⁰ Zn 65,37	³¹ Ga 69,72	³² Ge 72,50	³³ As 74,92	³⁴ Se 78,96	³⁵ Br 79,90	³⁶ Kr 83,80
³⁷ Rb 85,47	³⁸ Sr 87,62	³⁹ Y 88,91	⁴⁰ Zr 91,22	⁴¹ Nb 92,91	⁴² Mo 95,94	⁴³ Tc 98,91	⁴⁴ Ru 101,1	⁴⁵ Rh 102,9	⁴⁶ Pd 106,4	⁴⁷ Ag 107,9	⁴⁸ Cd 112,4	⁴⁹ In 114,8	⁵⁰ Sn 118,7	⁵¹ Sb 121,8	⁵² Te 127,6	⁵³ I 126,9	⁵⁴ Xe 131,1
⁵⁵ Cs 132,9	⁵⁶ Ba 137,3	⁵⁷ La 138,9	⁷² Hf 178,5	⁷³ Ta 180,9	⁷⁴ W 183,9	⁷⁵ Re 186,2	⁷⁶ Os 190,2	⁷⁷ Ir 192,2	⁷⁸ Pt 195,1	⁷⁹ Au 197,0	⁸⁰ Hg 200,6	⁸¹ Tl 204,4	⁸² Pb 207,2	⁸³ Bi 209,0	⁸⁴ Po (210)	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn (222)
⁸⁷ Fr (223)	⁸⁸ Ra 226,0	⁸⁹ Ac (227)															
Лантаноиды																	
	⁵⁷ La 138,9	⁵⁸ Ce 140,1	⁵⁹ Pr 140,9	⁶⁰ Nd 144,2	⁶¹ Pm (147)	⁶² Sm 150,4	⁶³ Eu 152,0	⁶⁴ Gd 157,3	⁶⁵ Tb 158,9	⁶⁶ Dy 162,5	⁶⁷ Ho 164,9	⁶⁸ Er 167,3	⁶⁹ Tm 168,9	⁷⁰ Yb 173,0	⁷¹ Lu 175,0		
Актиноиды																	
	⁸⁹ Ac (227)	⁹⁰ Th 232,0	⁹¹ Pa 231,0	⁹² U 238,0	⁹³ Np 237,0	⁹⁴ Pu (242)	⁹⁵ Am (243)	⁹⁶ Cm (248)	⁹⁷ Bk (247)	⁹⁸ Cf (251)	⁹⁹ Es (254)	¹⁰⁰ Fm (253)	¹⁰¹ Md (256)	¹⁰² No (254)	¹⁰³ Lw (257)		

Предметный указатель

- Абсолютная шкала температур 21
Абсолютный нуль 39
Аденозиндифосфат (АДФ) 299
Аденозинтрифосфат (АТФ) 299
Адиабатические условия 327
Адиабатический коэффициент сжатия 191
Адиабатическое размагничивание 213
Азеотроп 257, 322
Азот 521
Активность 30, 259, 346
 биологическая 299, 302
Акцептор протона 405
Аммиак 283, 288, 294, 536
 синтез по *Габеру* 294
Анаэробная ферментация 127
Ансамбли молекул 19
Антиузел (пучность) 452
Ароматичность 130, 539, 552
Ассоциация атомов и молекул 26
Атом *Бора* 505
Атомные орбитали 477
 атома водорода 477—479
 вырожденные 482
 низшей энергии 478
 основного состояния 478
Ауфбау-принцип (принцип построения) 486, 488, 540, 545, 549
Ацетилен 538
Аэробное дыхание 127
Аэрозоли 220
- Барометрическая формула 59
Бензол 539, 552
Бинарные смеси 228
 давление пара 252
 дистилляция 255
Биосинтез 301
Буферный раствор 411
- Векторная модель 461
Взаимодействие
 Рассела — Саундерса 498
 спин-орбитальное 493
- Вириальное уравнение состояния 46
Вириальные коэффициенты 46, 55
Вода 532, 534
 тройная точка 204
 фазовая диаграмма 201, 206, 317
Водородная пузырьковая камера 219
Волновая природа материи 431
Волновая функция 432
 амплитуда 452
 валентной связи 550
 гармонического осциллятора 449
 кривизна 434, 443
 нормированная 440
Волновое число 18, 36
Восстановление 363, 390
 антрацена 373
 оксида 298
 потенциал 395
Выбор знака 64, 389
Выделение металлов из оксидов 296
Вырождение 482, 506
- Газовые микровесы 58
Гармонический осциллятор
 волновые функции 449
 энергия 448
Гелий
 молекула 515
 λ -переход 207
 сверхтекучесть 208
 твердый 207
 фазовая диаграмма 207
Гемоглобин 303
Гиббсова функция смешения 234
Гибридизация орбиталей 530, 534
 sp 533
 sp^2 533
 sp^3 534
Гибридные орбитали 531, 534
Гидратированный электрон 134
Гидролиз 408
Гидрохинон 373

- Гиромангнитное отношение 500
 Гликолиз 127, 300
 Глюкоза 159
 Границы раздела фаз 199—203
- Давление**
 внутреннее 40
 парциальное 42
 поверхностное 267
 Давление пара 47, 198
 диаграммы 252
 кривая 198, 199
- Движение**
 вращательное 451
 колебательное 447
 поступательное 441
 простое гармоническое 421
- Двуокись углерода**
 фазовая диаграмма 206
- Двухатомные молекулы** 515
 гетероядерные 524
 гомоядерные 516
 конфигурации 520
- Дебаевское расстояние** 356
- Диаграмма**
Гротриана 485
 индикаторная 71, 74
 состав жидкости — состав пара 318
 температура — состав 255
Эллингхэма 298
- Дисперсия** 312
- Дистилляция** 255
 двух несмешивающихся компонен-
 тов 258
 фракционная 256
 частично смешивающихся жидкостей
 322
- Дифракция электронов** 430
- Дифференциалы**
 неточные 90
 точные 89
- Диэлектрическая проницаемость**
 вакуума 376
 относительная 353, 376
- Донор протона** 405
- Единица атомной массы** 20
- Единицы**
 давления 35
 силы 35
 энергии 35
- Жидкостное соединение** 374, 383
- Закон**
Аррениуса 34
Бойля 38
Гей-Люссака и Шарля 39
Генри 238, 240
Гесса 119
Дюлонга и Пти 427
 идеального газа 32
Кирхгоффа 123
 парциальных давлений *Дальтона*
 42
Рауля 237
Рэлея — Джинса 424
 смещения *Вина* 423
Стефана 423
- Законы термодинамики**
 второй 34, 138, 150, 165, 171
 первый 34, 61, 63, 64, 86, 117
 третий 34, 163
- Заселенность уровней** 22, 23
- Зонная очистка** 333
- Зонное выравнивание концентрации**
 334
- Идеальный газ** 32, 37
- Избыточная поверхностная концент-**
рация 265
- Излучение черного тела** 423
- Изменение**
 необратимое 72
 обратимое 72
 спонтанное 139, 145, 149, 157, 181,
 233
- Изобарный коэффициент расширения**
 96, 97
- Изолятор** 543
- Изоплета** 318
- Изотерма** 38
Ван-дер-Ваальса 51
 двуокиси углерода 46
- Изотермические условия** 327
- Изотермический коэффициент сжатия**
 97, 98
- Индикатор** 412
- Инконгруэнтное плавление** 330
- Интеграл перекрывания** 518, 556
- Интерпретация Борна** волновой функ-
 ции 435
- Ионная атмосфера** 350, 351
- Ионная сила** 355, 356
- Калориметр**
 бомбовый 125, 126
 пламенный 126

- Калориметрия 125
 Калория 35
 Камера *Вильсона* 219
 Капиллярное действие 220
 Капли 216
 Квантование 426, 439
 пространства 456
 энергии 17
 Квантовая механика 418
 Квантовая теория 16, 417
 Квантовое число 444
 главное 476
 углового момента 456, 495, 498
 Квантовые правила 16
 Кинетическая теория газов 32
 Кислород 522
 Кислоты 405
 сопряженные 405
 Классификация *Бренстеда — Лоури*
 405
 Классическая механика 418
 Клетки нервной системы 376
 Коллигативные свойства 241
 Комбинационный принцип *Ритца*
 474
 Коммутатор 472
 Комплексы
 высокоспиновые 546
 низкоспиновые 546
 переходных металлов 544
 Комплементарные свойства 439
 Компонент 313
 Конечная точка титрования 410, 412
 индикаторное определение 412
 Константа
 диссоциации 379, 406
 ионизации воды 305
 равновесия 282, 288, 292, 393
 термодинамическая 284
 Конфигурация
 атомов 486
 молекул 520
 Кооперативный процесс 210
 Координаты
 полярные 475
 треугольные 336
 Коэффициент
 активности 259, 348, 357
 измерение 398
 средний 348
 Джоуля — Томсона 100, 191
 летучести 186
 полезного действия тепловой маши-
 ны 168
 эффективности 211
 Краевой угол (угол смачивания) 222,
 226
- Кривая
 насыщения кислородом 302, 303
 охлаждения 317, 327
 потенциальной энергии молекулы
 513
 Кристаллы
 дефекты 27
 жидкие 28
 молекулярные 27
 Критические константы 48, 53, 56
- Лед
 формы 205
 Летучесть газа 180, 185
 Линейная комбинация атомных орби-
 талей (ЛКАО) 511
 Линейный момент 419
 оператор 466
- Магнетон *Бора* 500
 Магнитный момент 500
 Макроэргическая фосфатная связь
 300
 Металлы 541
 молекулярные орбитали 541
 полосатая структура 541
 Метан 537
 Метод
 насыщения газом 223
 отрезков, отсекаемых от осей ор-
 динат 232, 268
 плотности пара *Дюма* 305
 Хартри — Фока 491, 492
 Миоглобин 302, 303
 Молекулы
 многоатомные 529
 неполярные 26
 полярные 26
 Молекулярная масса 20
 относительная 20
 Молекулярная орбиталь 511
 разрыхляющая 512
 связывающая 512
 Молекулярный объем 48
 Моль 19
 Мольная доля компонента 42
 Молярность 31
 Молярность 31, 377
 Момент инерции 451
 Мультиплетность 498
- Наиболее вероятный радиус 484
 Направление спонтанного изменения
 276

- Ненасыщенные и ароматические углеводороды 537
- Неравенство *Клаузиуса* 149
- Нормировочный множитель 440, 444
- Оболочка**
заполненная 497
K 488
L 489
M 489
N 489
- Образование центров кристаллизации (нуклеация) 219
- Окисление 363
- Окружающая среда 62, 68
- Оксид азота (IV) 282
- Оператор *Гамильтона* (гамильтониан) 463, 465
для кинетической энергии 465
для линейного момента 466
- Описание геометрии молекул по *Сиджвику* — *Поуэллу* 536
- Орбитали самосогласованного поля 491
- Осмоз 248
- Осмотический коэффициент 378
- Осмотическое давление 249
- Основания 405
сопряженные 405
- Отклонения от идеальности 44
- Относительная влажность 223
- Папани** 14
- Парциальные мольные величины 189, 228, 232, 268
- Пептидная связь 302
- Перегонка с паром 258
- s*, *p*-Перекрытие 518
- Переход
упорядочивание — разупорядочивание 209
 λ 207, 209
- Перитектическая точка 331
- Плотность заряда 354, 377
- Поверхностно-активные вещества 268
- Поверхностное натяжение 214, 215
- Повышение точки кипения 243
- Полупроводимость 543
типа *n* 544
типа *p* 544
- Полупроницаемая мембрана 249
- Понижение точки замерзания 246
- Постоянная
Больцмана 33
- газовая 21, 38, 41
- криоскопическая 246
- Планка* 16, 425
- Ридберга* 474
- силовая 421
- эбулиоскопическая 245
- Постоянные *Ван-дер-Ваальса* 50
- Потенциал**
жидкостного соединения 374
- ионизации 132, 133, 489
- мембранный 375
- экранированный кулоновский 352'
- электростатический 377
- электрохимический 366
- Правила отбора 485, 497
- Правило**
Гунда 522, 546
- рычага 254
- треугольника 495
- Трутона* 153
- фаз 204, 312
- Предельный закон *Дебая* — *Хюккеля* 359
- Прецессия 462
- Приближение**
Борна — *Оппенгеймера* 509
- самосогласованного поля 491
- Приведенная масса электрона 476
- Приведенные переменные 52, 53
- Принцип**
Авогадро 41
- исключения *Паули* 486
- Ле Шателье* 292, 293
- неопределенности *Гейзенберга* 436
- соответственных состояний 54
- соответствия 446
- Произведение растворимости 305, 379, 403
- Противоионы 350
- Протон 400, 402
- Процессы**
необратимые 72
- обратимые 72
- Пузыри 216
- Работа** 62, 64, 65, 70, 112
- адиабатического расширения 105, 111
- выхода металла 429
- заряжения ионов 351
- изотермического расширения 111
- максимальная 74, 111
- механическая 65
- полезная 160
- приведенная 84
- электрическая 70

- Равновесие автопротолиза 405
 Равновесия 310
 Радиус *Бора* 478
 Размеры атомов и молекул
 абсолютные 15
 относительные 14
 Разность потенциалов 367
 контактная 387
 межфазная 367
 Распределение
 Больцмана 21, 354
 Максвелла — Больцмана 23
 Планка 425
 Раствор
 идеальный 238
 разбавленный 238
 неэлектролита 31
 регулярный 261
 электролита 30
 Растворимость вещества 247
 Расширение
 в вакуум 70
 обратимое 72
 против постоянного давления 70
 Реакции
 биологические 283
 экзотермические 118, 291
 эндотермические 118, 291
 Реакционная способность 538
 Реальные газы 44, 180
 летучесть 181
 стандартные состояния 185
 Резонанс 552
 ионно-ковалентный 552
 Рефрижератор *Линде* 101
 Рефрижерация 211
 Ряд *Клебша — Гордана* 461, 495
- Сверхпластичный никель-хромовый сплав 313
 Сверхпроводимость 209
 Сверхтекучесть 209
 Сверхчистые вещества 332, 544
 Свойства
 интенсивные 87
 экстенсивные 87
 Связи
 двойные 521, 538
 ионные 26, 527
 ковалентные 26, 527
 полярные 527
 тройные 538
 Серия
 Бальмера 474
 Лаймана 474
 Пашена 474
 Хемфри 505
- Сжатие
 адиабатическое 82
 изотермическое 82
 Силы
 вандерваальсовы 26
 отталкивания 44, 48
 притяжения 44, 48
 Синтез алмаза 206
 Система 62
 закрытая 63
 изолированная 63
 открытая 188
 Системы
 двухкомпонентные 317
 однокомпонентные 316
 трехкомпонентные 335
 Скорость
 среднеквадратичная 33
 угловая 420
 Собственное значение энергии 467
 Солевой мостик 386
 Сольватация 30
 Сольволиз 408
 Соотношение
 де Бройля 431
 неопределенности *Гейзенберга* 436
 Соотношения
 Максвелла 173
 между частными производными 93
 Состояние
 газообразное 31
 гипотетическое 261
 жидкое 29
 собственное 467
 стандартное 119, 264
 твердое 27
 Спаривание спинов 515
 Спектр атомарного водорода 474
 Спектры
 атомные и молекулярные 431
 сложных атомов 493
 Спин 459
 Спиновая корреляция 523
 Среднеквадратичное отклонение 437, 471
 Средняя длина свободного пробега 33
 Сродство к электрону 133, 525
 Стабильность
 ароматическая 539
 фаз 195
 Степень протекания реакции 279
 Степень свободы (вариантность) 204
 Строение молекулярного иона водорода 509
 Структура
 атома водорода 474

- Дьюара 553
 Кекуле 552
 многоэлектронных атомов 486
- Температура**
 Бойля 59, 101
 взаиморастворения 320
 верхняя 320
 нижняя 321
 замерзания 101
 инверсии 101, 114
 кипения 101
 фазового перехода 152
- Теорема**
 вариационная 552
 равного распределения 24
- Теоретические тарелки** 274
- Теория**
 валентных связей 550
 Дебая — Хюккеля 349
 кристаллического поля 544
 молекулярных орбиталей иона N_2 510
 поля лигандов 544
- Теплоемкость** 75, 81, 426
 зависимость от температуры 124, 426
 мольная 76
- Теплота** 62, 75
 реакции 118
- Термический анализ** 317
- Термодинамика АТФ** 299
- Термохимия** 117
- Термы** 474
 мультиплетность 498
 обозначения 497
 синглетные 498
 триплетные 498
- Титрование**
 кислотно-основное 408
 окислительно-восстановительное 403
 потенциометрическое 403
- Тонкая структура спектра** 496
- Торсионная жесткость** 537
- Точка**
 плавления 29
 тройная 204
 условная кипения 202
 эквивалентности 410
- Траектория частицы** 419
- Туннелирование** 447
- Углерод**
 валентность 537
 жидкий 206
 фазовая диаграмма 207
- Угловой момент 420, 451, 455, 461
 векторная модель 461
 величина 455, 461
 орбитальный 459, 497
 спиновый 459
- Узел** 452
 радиальный 480
 угловой 480
- Узловая плоскость** 481
- Уравнение**
 Бергло 56
 Битти — Бриджмана 56
 Вант-Гоффа 250, 289
 Гиббса — Дюгема 232
 Гиббса — Дюгема — Маргулеса 270
 Гиббса — Гельмгольца 176
 Дитеричи 56
 Каммерлинга — Оннеса 56
 Кельвина 218
 Клапейрона 199
 Клаузиуса — Клапейрона 202
 Лапласа 217
 Нернста 392
 поверхностного натяжения Гиббса 266
 Пуассона 377
 собственных значений 467
 состояния 37, 56
 Ван-дер-Ваальса 49, 56, 174
 Шредингера 432, 442, 447, 463
- Уровень Ферми** 543
- Условие нормировки** 441
- Фаза** 26, 312
- Фазовая диаграмма** 197
 жидкость — жидкость 319
 жидкость — твердое вещество 324
 $MgO-NiO$ 341
 метанол — эфир — вода 343
 натрий — калий 329
 никотин — вода 321
 нитробензол — *n*-гексан 319
 серебро — олово 342
 стали 332
m-толуидин — глицерин 342
 триэтиламин — вода 321
 хлорид аммония — сульфат аммония — вода 340
 хлороформ — уксусная кислота — вода 338
- Фазовая (перитектическая) реакция** 331
- Фазовые равновесия** 197
- Фазовый переход**
 второго порядка 208
 первого порядка 208

- g-Фактор**
Ланде 503
 электрона 502
- Фактор сжатия** 45
 критический 52
 приведенный 54
- Фарадей** 366
- Формула**
Дебая 428
Эйнштейна 427
- Фотоны** 430
- Фотоэлектрический эффект** 429
- Фракционная кристаллизация** 333
- Функция**
Гельмгольца 157
Гиббса 157, 159, 281, 401
 мольная стандартная 279, 294
 образования 281
 парциальная мольная 189, 230
 поверхностная 265
 свойства 174
 смешения 234
 максимальной работы 158
 перехода 87
 радиального распределения 483
 свободной энергии 295, 309
 собственная 467
 состояния 87
- Химический потенциал** 171, 179, 189
 жидкости 236
 зависимость от давления 197
 от температуры 196
 идеального газа 179
 ионов в растворе 347
 растворенного вещества 242
 реальной системы 262
- Центрифугирование** 60
- Цепное соотношение Эйлера** 94
- Цикл**
Борна — Хабера 132
Карно 167
 термодинамический 147
- Частица в прямоугольной яме** 441
- Частные производные** 76
 свойства 93
- Частота столкновений** 33
- Частотное условие Бора** 18, 484
- Число Авогадро** 19
- Эвтектика** 326
- Экранирование** 487
- Эксперимент**
Джоуля — Томсона 99
Дэвиссона — Гермера 431
Штерна — Герлаха 458
- Электрод**
 водородный 395
 газ|инертный металл 368
 каломельный 372
 металл|нерастворимая соль|ион 371
 окислительно-восстановительный 372
 стеклянный 408
 хлорсеребряный 371
- Электродвижущая сила** 387
 концентрационная зависимость 392
 стандартная 392
 температурная зависимость 400
- Электродный потенциал** 387
 стандартный 395—397
 водородный 395
 восстановления 395
 окисления 395
- Электрон-вольт** 35
- Электронейтральность** 315
- Электронная конфигурация атома во-
 дорода** 486
- Электронная пара** 515
- Электроотрицательность** 525
 по *Полингу* 525
- Элемент**
Вестона 385
 гальванический 383
 без жидкостного соединения 383
 с жидкостным соединением 383
 концентрационный 386
- Эмульсия** 268
- Энергия**
 активации 34
 внутренняя 63
 диссоциации 513
 кинетическая 418
 оператор 465
 нулевая 445, 450
 тепловая 82
- Энтальпия** 80
 атомизации 128
 гидратации 132, 134
 гидрирования 130
 испарения 129, 202, 244
 образования 120, 121
 плавления 129, 199, 246
 разрыва связи 127

- растворения 130
реакции 118—123, 291
сгорания 121, 126
системы 80
смещения 235
сольватации 131
сублимации 128, 203
фазового перехода 128
- Энтропия 34, 161
абсолютная 163, 164
системы 141, 145, 149
изменения 150, 151, 154, 155
статистическое определение 141
- термодинамическое определение 145
смещения 235
фазового перехода 151
Эрмитовы полиномы 449
Этилен 537
Эффект
Зеемана 500
аномальный 502
нормальный 502
Комптона 430
общего иона 340, 380
Пашена — Бака 504
Эффективные ядерные заряды 487

Содержание

От переводчика	5
Предисловие автора	7
Единицы и обозначения	10
Введение	11
Природа материи. Основные начальные сведения	11
Изучаемые вопросы	11
Введение	11
1. Микроскопический мир	13
2. Состояние материи	26
3. Сила, давление и энергия	34
ЧАСТЬ I. РАВНОВЕСИЕ	37
1. Свойства газов	37
Изучаемые вопросы	37
Введение	37
1.1. Уравнение состояния. Идеальный газ	37
1.2. Смеси газов. Парциальные давления	42
1.3. Отклонения от идеальности	44
1.4. Несовершенные газы. Уравнение состояния	48
Задачи	57
2. Первый закон термодинамики. Концепции	61
Изучаемые вопросы	61
Введение	61
2.1. Теплота, работа и превращение энергии	62
2.2. Работа	65
2.3. Теплота	75
2.4. Что такое работа и что такое теплота?	81
Задачи	83
3. Первый закон термодинамики. Разработка концепций	86
Изучаемые вопросы	86
Введение	86
3.1. Функции состояния и дифференциалы	87
3.2. Использование разработанных концепций. Применение первого закона термодинамики	94
3.3. Комментарии по поводу изотермического и адиабатического, обратимого и необратимого процессов	111
Задачи	113
4. Первый закон термодинамики в действии. Термохимия	117
Изучаемые вопросы	117
Введение	117

4.1. Теплота химических реакций	118
4.2. Разновидности теплоты	126
Задачи	134
5. Второй закон термодинамики. Концепции	138
Изучаемые вопросы	138
Введение	138
5.1. Измерение рассеивания. Энтропия системы	141
5.2. Изменение энтропии во вселенной	150
5.3. Сосредоточение внимания на системе	156
5.4. Числовая оценка энтропии и функции Гиббса	161
5.5. Другие формулировки второго закона термодинамики	165
Задачи	165
6. Второй закон термодинамики. Разработка концепций	171
Изучаемые вопросы	171
Введение	171
6.1. Объединение первого и второго законов термодинамики	171
6.2. Свойства функции Гиббса	172
6.3. Открытые системы и изменения состава	188
Задачи	190
7. Изменение состояния. Физические переходы чистых веществ	194
Изучаемые вопросы	194
Введение	195
7.1. Стабильность фаз	195
7.2. Как изобразить фазовые равновесия. Фазовые диаграммы	197
7.3. Первое знакомство с правилом фаз	204
7.4. Четыре реальные системы	205
7.5. Дополнительные замечания о фазовых переходах	208
7.6. Практический вопрос: достижение низких температур	211
7.7. Область между фазами: поверхности	214
Задачи	222
8. Изменение состояния. Физические переходы в простых смесях	227
Изучаемые вопросы	227
Введение	228
8.1. Подготовка к изучению смесей: парциальные мольные величины	228
8.2. Термодинамика смешения	233
8.3. Растворы нелетучих растворенных веществ. Коллигативные свойства	241
8.4. Смеси летучих жидкостей	252
8.5. Реальные растворы и активность	258
8.6. Как растворенное вещество видоизменяет поверхностное натяжение	265
Приложение. Метод отрезков, отсекаемых от осей ординат	268
Задачи	269
9. Изменение состояния. Химические реакции	275
Изучаемые вопросы	275
Введение	275
9.1. В какую сторону склон?	278
9.2. Зависимость реакций от условий	287
9.3. Применение к некоторым системам	296
Задачи	304
10. Равновесия. Общие положения	310
Изучаемые вопросы	310
Введение	310

10.1. Правило фаз	311
10.2. Однокомпонентные системы	316
10.3. Двухкомпонентные системы	317
10.4. Трехкомпонентные системы	335
Задачи	341
11. Равновесная электрохимия. Ионы и электроды	345
Изучаемые вопросы	345
Введение	345
11.1. Активность ионов в растворе	346
11.2. Модель ионов в растворе. Теория Дебая — Хюккеля	349
11.3. Роль электродов	362
11.4. Электрический потенциал на поверхности раздела фаз	368
Приложение. Электростатика	376
Задачи	377
12. Равновесная электрохимия. Гальванические элементы	382
Изучаемые вопросы	382
Введение	383
12.1. Гальванические элементы	383
12.2. Стандартные электродные потенциалы	395
12.3. Термодинамические данные, получаемые из э. д. с. элементов	398
12.4. Простое применение измерений э. д. с.	402
Задачи	412
ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРА	417
13. Микроскопический мир. Квантовая теория	417
Изучаемые вопросы	417
Введение	418
13.1. Классическая механика: некоторые главные идеи	418
13.2. Неудачи классической физики	423
13.3. Динамика микроскопических систем	432
13.4. Поступательное движение	441
13.5. Колебательное движение	447
13.6. Вращательное движение	451
13.7. Некоторые математические аспекты квантовой теории	463
Задачи	468
14. Атомная структура и атомные спектры	473
Изучаемые вопросы	473
Введение	473
14.1. Структура и спектр атомарного водорода	474
14.2. Структура многоэлектронных атомов	486
14.3. Спектры сложных атомов	493
Задачи	505
15. Строение молекул	508
Изучаемые вопросы	508
Введение	508
15.1. Строение молекулярного иона водорода	509
15.2. Строение двухатомных молекул	515
15.3. Строение многоатомных молекул	529
15.4. Ненасыщенные и ароматические углеводороды	537
15.5. Металлы	541
15.6. Комплексы переходных металлов. Теория поля лигандов	544
15.7. Теория валентных связей	550
Задачи	554
Ответы к задачам	558
Приложения	566
Предметный указатель	570

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

П. Эткинс
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТОМ 1

Старший научный редактор С. К. Оганесян
Младший научный редактор Н. Д. Котовщикова
Художник Е. Н. Урасов
Технический редактор В. П. Сизова
Корректор К. Л. Водяницкая

ИБ № 1981

Сдано в набор 25.01.80. Подписано к печати 11.06.80.
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарнитура латинская. Печать высокая.
Объем 18,25 бум. л. Усл. печ. л. 36,50. Уч.-изд. л. 38,52. Изд. № 3/0465.
Тираж 12 000 экз. Зак. 114. Цена 2 р. 90 к.

Издательство «Мир». Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105. Москва, Нагатинская ул., 1.