Р.Р. Салем

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕРМОДИНАМИКА

Допущено УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки дипломированных специалистов

МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ
2004

УДК 541.134
ББК 24.57
С16

Салем Р. Р. **Физическая химия. Термодинамика.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 352 с. — ISBN 5-9221-0078-5.

В книге, являющейся первой частью пособия по курсу физической химии, представлены основы химической термодинамики и ее приложений. Стратегической базой изложенного материала послужил симбиоз классической и статистической термодинамик, позволивший с использованием минимального математического аппарата, но без ущерба для научной и методической строгости, описать многие физико-химические процессы (поверхностные явления, жидкие кристаллы, сольватированный электрон, растворы электролитов, электрохимические системы и др.).

Книга адресована студентам в качестве учебного пособия по курсу физической химии, аспирантам химических специальностей и преподавателям вузов.

ISBN 5-9221-0078-5

© ФИЗМАТЛИТ, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава 1. **Основные понятия термодинамики** 9

1.1. Первый закон термодинамики. Работа, теплота и внутренняя энергия 10
1.2. Процессы в идеальных газах 14
1.3. Энтальпия 15
1.4. Тепловые эффекты 17
1.5. Теплоемкость 17
1.6. Зависимость теплового эффекта от температуры 20

Глава 2. **Второй закон термодинамики. Энтропия** 23

2.1. Обратимые и необратимые процессы 23
2.2. Второй закон термодинамики 24
2.3. Условия равновесия и характеристические функции 28
2.4. Уравнения Гиббса–Гельмгольца 34
2.5. Химический потенциал и основное уравнение Гиббса 35
2.6. Вычисление энтропии и характеристических функций идеального газа 40
2.7. Уравнения Максвелла 44
2.8. Летучесть. Активность 45

Глава 3. **Третий закон термодинамики** 48

Глава 4. **Фазовое равновесие однокомпонентных систем. Химическое равновесие** 52

4.1. Фазовое равновесие 52
4.2. Правило фаз Гиббса 52
4.3. Химическое равновесие 58
4.4. Влияние температуры на константу химического равновесия . . . 62
4.5. Гомогенные реакции в жидкой фазе 63
4.6. Гетерогенные процессы 64

Глава 5. **Элементы статистической термодинамики и молекулярные движения** 66

5.1. Вероятность и энтропия 67
5.2. Сумма по состояниям и термодинамические функции 72
5.3. Молекулярные движения 74
5.4. Поступательное движение 76
5.5. Электронные переходы 77
5.6. Основные положения молекулярной спектроскопии 79
5.7. Вращательное движение 82
5.8. Термодинамические функции вращательного движения 84
5.9. Колебательное движение 87
5.10. Колебательно-вращательное движение молекул 91
5.11. Термодинамические функции колебательного движения 93
5.12. Константа равновесия химических реакций 95

Глава 6. **Растворы** 97

6.1. Парциальные молярные величины 99
6.2. Идеальные растворы 102
6.3. Равновесие жидкость – пар разбавленных растворов 104
6.4. Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях 107
6.5. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов . . . 111
6.6. Мембранное равновесие. Осмос 115
6.7. Молекулярная теория растворов 118

Глава 7. **Растворы электролитов** 127

7.1. Историческое введение 127
7.2. Термодинамика сольватации 129
7.3. Метод активностей 152
7.4. Теория Дебая – Хюккеля 158
7.5. Поляризационная теория 163
7.6. Растворы, содержащие сольватированные электроны 168
7.7. Электрическая проводимость растворов 181
7.8. Естественная (самостоятельная) проводимость 189
7.9. Перенос электрического заряда 191

Глава 8. **Равновесие жидкость – пар в концентрированных растворах** 195

8.1. Равновесие жидкость – пар в идеальных растворах 195
8.2. Равновесие жидкость – пар в неидеальных растворах 199

8.3. Разделение компонентов раствора 203
8.4. Дистилляция и ректификация 205
8.5. Перегонка с водяным паром 208

Глава 9. **Равновесие жидкость – твердое тело** 210

9.1. Термический анализ 211
9.2. Диаграммы состояния системы с простой эвтектикой (неизоморфно кристаллизующиеся системы) 212
9.3. Системы с образованием устойчивых химических соединений . . 215
9.4. Диаграммы состояния с полной растворимостью в жидкой фазе, полной и ограниченной растворимостью в твердой фазе 218
9.5. Трехкомпонентные системы 221

Глава 10. **Жидкие кристаллы** 223

10.1. Наиболее общие свойства ЖК 226
10.2. Лиотропные жидкокристаллические системы 231
10.3. Электрические свойства ЖК 233

Глава 11. **Поверхностные явления** 235

11.1. Некоторые особые свойства поверхности раздела фаз 235
11.2. Гиббсовская термодинамика поверхности 238
11.3. Вклад межфазного слоя в термодинамические величины 239
11.4. Термодинамика межфазных явлений 245
11.5. Контакт индивидуальной жидкости с инертным газом 250
11.6. Контакт двух несмешивающихся жидкостей 253
11.7. Контакт металла с жидкостью 258
11.8. Смещение потенциала э к м 266

Глава 12. **Гальванические элементы. (Общие сведения)** 270

Глава 13. **Электронные свойства поверхности** 282

13.1. Модель Гельмгольца – Гуи – Чепмена – Штерна – Грэма 283
13.2. Потенциал точки нулевого заряда (ТНЗ) 285
13.3. Работа выхода 289
13.4. Электронные свойства поверхности металлов 292
13.5. Краткий обзор основных теоретических представлений о металлической поверхности 296

Глава 14. **Электронно-статистическая модель ДЭС** 307

14.1. Емкость ДЭС 315
14.2. Поверхностная энергия 319

Глава 15. **Неравновесные явления** 322

15.1. Теория перенапряжения выделения водорода 322
15.2. Туннельные явления в электрохимии 336

Список литературы 342

Предметный указатель 344

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химическая термодинамика является одним из важнейших разделов физической химии. На фундаментальные принципы термодинамики опираются практически все теоретические представления равновесного состояния исследуемых объектов. Поэтому глубокое понимание основ химической термодинамики является основным условием успешного освоения любых разделов теоретической химии (общей, неорганической, органической, аналитической, коллоидной и т. д.).

Термодинамические законы одинаково справедливы как для макроскопических, так и для микроскопических объектов материального мира. Макроскопические объекты обычно исследуются с помощью метода первых принципов, т. е. принципов классической (макроскопической) термодинамики, в то время как микроскопические — с помощью метода модельных гипотез (методов статистической физики). Термодинамический метод опирается исключительно на опыт, поэтому его результаты отличаются достоверностью, они не зависят от наших представлений о внутреннем (микроскопическом) механизме изучаемых явлений. Сущность метода модельных гипотез состоит в том, что выдвигается предположение о существовании некоего внутреннего механизма и на этой базе устанавливаются основные черты рассматриваемого явления, т. е. связь между физическими законами микро- и макромира. Если ранее (вплоть до середины XX столетия) оба метода существовали независимо один от другого, то теперь они органически сливаются между собой, взаимно дополняя и обогащая друг друга. Поэтому совместное изложение «классической и статистической термодинамик» лучше всего отвечает общему уровню развития физики и химии. Именно этот тезис является основой стратегической канвы изложения материала книги. Однако этот симбиоз потребовал некоторого усложнения математического аппарата, хотя автор старался по возможности весь материал формализовать в наиболее простой и доступной для понимания форме, оправдывая слова Канта: «В любом частном учении о природе можно найти науки в собственном смысле столько, сколько в ней математики».

Одной из задач, стоявших перед автором, было не только желание ознакомить студента с основами химической статистической термодинамики, но и дать почувствовать красоту термодинамических уравнений и предложить единый математический подход к выводу тех или иных соотношений.

Структура книги такова: сначала излагаются основные положения классической (феноменологической) термодинамики, затем термодинамические функции наполняются молекулярным содержанием с помощью законов статистической физики и использованием спектральных данных

и последовательно развиваются в различных приложениях для простых и сложных систем. Книга состоит из 15 глав, в каждой из которых (за исключением первых основных глав) предлагаются новые подходы или более современные воззрения.

Данная книга, представляющая собой первую часть общего курса физической химии, может быть использована как для углубленного изучения физической химии равновесного состояния, так и в качестве дополнительного пособия для изучающих другие смежные области знания. Она адресована преимущественно студентам и аспирантам физико-химических специальностей, знакомых с основами статистики, строения молекулы, квантовой механики и владеющих начальными приемами математического анализа. По-видимому, книга сможет быть полезной также научным работникам и преподавателям, чьи интересы связаны с проблемами термодинамики.

Автор не снимает с себя ответственности за некоторые неточности или неправильности, допущенные в книге и ускользнувшие от внимания при редактировании. Он будет чрезвычайно благодарен за все замечания, которые возникнут у читателя.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

> «Классическая термодинамика — это единственная общая физическая теория. И я убежден, что в рамках применений своих основных положений она никогда не будет опровергнута...»
>
> (*А. Эйнштейн*, 1949 г.)

Термодинамика в своей основе — наука о превращениях теплоты в работу и обратно. Названа от греческого слова «терме» (теплота) и «динамис» (сила, работа). Остановимся коротко на основных понятиях термодинамики.

Термодинамическое состояние системы — это совокупность ее свойств. Изменилось состояние системы — изменилось значение ее свойств. Изменение какого-либо свойства системы не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Изменение состояния системы называется *процессом*.

Все свойства системы (вещества) подразделяются на два класса: интенсивные и экстенсивные. *Интенсивными свойствами* называются свойства, не зависящие от количества вещества в системе (температура, давление и др.). *Экстенсивными* называются свойства, зависящие от количества вещества в системе (объем, вес, длина и т. д.).

Различие между экстенсивными и интенсивными свойствами можно выразить так: экстенсивные величины следуют закону аддитивности, интенсивные — ему не подчиняются. Измерение экстенсивной величины — это сравнение ее с другой, однородной с ней величиной (длина с длиной, объем с объемом и т. д.). Измерение интенсивной величины может быть основано только на том, что, по выражению Гегеля, «имеет свою определенность в некотором другом». Измерение интенсивной величины состоит в использовании объективной связи между изменением экстенсивных и интенсивных величин. Например, для измерения температуры мы употребляем термометр, который интенсивную величину — температуру — фиксирует путем изменения объема ртути (экстенсивной величины).

Каждой экстенсивной переменной Y соответствует набор переменных y_i, определяемых как $y_i = dY/dn_i$ (где n_i — число молей i-го компонента). Такие интенсивные переменные называются парциальными мольными величинами, связанными с экстенсивными переменными Y. В интегральной форме, согласно теореме Эйлера, $Y = \sum n_i y_i$.

Интенсивные свойства термодинамической системы называются *термодинамическими параметрами состояния* системы. Наиболее удобными параметрами состояния системы являются температура, давление, плотность (удельный объем) тела. В том случае, когда на чистое вещество

не оказывается каких-либо внешних воздействий, состояние этого тела может быть однозначно определено, если известны два интенсивных независимых параметра. Любой другой параметр является функцией двух заданных параметров.

Таким образом, любые три параметра состояния (например, давление P, удельный объем V и температура T) чистого вещества однозначно связаны между собой. Уравнения, связывающие между собой эти параметры, называются *уравнениями состояния*. Уравнение состояния идеального газа $PV = nRT$ (где n — число молей газа, T — абсолютная температура, универсальная газовая постоянная $R = k_B N_A = 8,31$ Дж/(моль · К). В свою очередь $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, а $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ — число Авогадро) в общем случае можно выразить как $f(P, T, V) = 0$.

Термодинамическая система может совершать различные виды работ: работу расширения против сил внешнего давления, работу увеличения поверхности против сил поверхностного натяжения, работу перемещения тела в поле тяготения и т. д.

Несмотря на различие физической сущности каждой из этих работ общим для них является то, что соотношения для подсчета величины работы W будут структурно одинаковы и иметь вид

$$dW = XdY, \tag{1.1}$$

где X — внешняя сила, действующая на систему; Y — параметр состояния системы, сопряженный с X.

В термодинамике принято называть величину X обобщенной силой, а Y — обобщенной координатой. Если система совершает работу, связанную с увеличением объема системы V, против сил внешнего давления P (работа расширения), то

$$dW = PdV. \tag{1.2}$$

Система, в которой единственным видом работы является работа расширения, называется *простой*. Если же система, помимо работы расширения, совершает и другие виды работ, она называется сложной. Условимся обозначать работу сложной системы в виде суммы

$$dW = PdV + dW', \tag{1.3}$$

где W' — все остальные виды работ, кроме работы расширения.

С учетом обозначений (1.1): $dW' = X'dY'$.

1.1. Первый закон термодинамики. Работа, теплота и внутренняя энергия

Всякая работа связана с преодолением сопротивления — вес тела, давление газа, трение одного тела о другое, упругость пружины и т. д. Сопротивление преодолевается при движении: груз поднимается, поршень в цилиндре перемещается, тело скользит по плоскости (по другому телу)

и т. д. Без преодоления сопротивления при движении нет работы. Таким образом, *работа* — это передача упорядоченного движения от одной системы к другой. Только в момент передачи упорядоченное движение является работой. В передаче упорядоченного движения участвует не менее двух тел (систем). Они образуют оба конца передачи. Так, под действием груза на поршень происходит сжатие газа. Мы говорим о передаче движения от груза к поршню. Работа в общем случае не является свойством системы, и ее количество не определяется начальным и конечным состояниями системы, т. е. работы в системе не содержится. В системе содержится движение.

Теплота, так же как и работа, не является свойством системы, о ней можно говорить только в связи с процессом и во время процесса. *Теплота* — это движение в передаче. Передача движения от одной системы к другой в этом случае обусловлена тем, что температура первой системы выше температуры второй. Мы говорим: движение в форме теплоты перешло от одного тела к другому. Максвелл, по-видимому, первый охарактеризовал работу как упорядоченное движение, а теплоту — как передачу беспорядочного движения.

Однако это определение является условным. Между теплотой и работой, как было установлено Джоулем, существует строгая эквивалентность (принцип эквивалентности), по которой отношение произведенной системой работы W и суммарного количества теплоты в *круговом процессе* $Q_{\text{круг}}$ выражается в виде

$$W/Q_{\text{круг}} = I, \tag{1.4}$$

где I – механический эквивалент тепла.

Из (1.4) следует, что 1 калория $= 4,18$ Дж. Если теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах, то $W/Q_{\text{круг}} = 1$, и тогда для кругового процесса величина разности $Q - W = 0$. Для *некругового процесса* величина разности $Q - W$ зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода системы, т. е. определяется внутренним состоянием (природой) системы. Приведем формальное уравнение связи теплоты и работы при переходе системы из одного состояния в другое в общем случае.

Обозначим через $x_1, y_1, \ldots$ величины, определяющие начальное состояние системы, а через $x_2, y_2, \ldots$ — ее конечное состояние. Тогда для любого процесса можно записать, что

$$Q - W = f(x_1, y_1, \ldots, x_2, y_2, \ldots). \tag{1.5}$$

В круговом процессе $x_1 = x_2, y_1 = y_2$, а величина $Q - W = 0$, следовательно, и

$$f(x_1, y_1, \ldots, x_2, y_2, \ldots) = 0. \tag{1.6}$$

Последнее условие всегда выполняется, если функция f равна разности двух значений некоторой другой функции U. Одно значение этой функции U должно зависеть только от начальных значений $x_1, y_1, \ldots$, а другое — от конечных значений $x_2, y_2, \ldots$, т. е.

$$f(x_1, y_1, \ldots, x_2, y_2, \ldots) = U_2 - U_1 = \Delta U. \tag{1.7}$$

Следовательно

$$Q - W = U_2 - U_1 = \Delta U. \tag{1.8}$$

Если конечное состояние системы бесконечно мало отличается от начального, то вместо (1.8) запишем

$$\delta Q = dU + \delta W. \tag{1.9}$$

В этом уравнении U, названная Клаузиусом *внутренней энергией*, выступает как мера материального движения во всех его превращениях из одной формы в другую. В пределах термодинамики внутренняя энергия выступает как общая мера работы и теплоты. Внутренней энергией мы называем энергию, заключенную в системе. При этом обычно не учитывается кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия системы во внешнем поле. При микроскопическом рассмотрении это означает, что внутренняя энергия равна сумме кинетической энергии отдельных молекул и энергии взаимодействия между ними. Другими словами, внутренняя энергия системы является функцией лишь внутренних параметров состояния (температуры, массы отдельных элементов системы и т. д.) и является экстенсивной величиной ($U = \sum U_i$, где U_i — внутренняя энергия i-й области системы).

Уравнения (1.8) и (1.9) представляют собой математическое выражение **первого закона термодинамики**, который можно прочитать так: «*Тепло, подведенное к системе, тратится на совершение работы и изменение внутренней энергии системы*».

Первый закон термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии, а уравнения (1.8) и (1.9) позволяют вычислять только приращение энергии. Это происходит в результате того, что величины Q и W связаны не с состоянием системы, а обязательно с процессом. Поэтому величина $Q - W$ определяет приращение энергии системы, но никак не значение ее энергии в данном состоянии.

В уравнении (1.9) перед символами теплоты Q и работы W стоит знак δ, отображающий некие конечные приращения этих величин, а перед символом U — внутренней энергии — знак d, свидетельствующий о том, что внутренняя энергия является функцией состояния, которая не зависит от пути процесса. В связи с этим в термодинамике принято разделять все термодинамические функции на две категории — *функции состояния* и *функции процесса*. Совершенно очевидно, что функции состояния — это функции, дифференциал которых является полным дифференциалом, а функции процесса — это функции, дифференциал которых не является полным дифференциалом.

Понятно, что чрезвычайно важно выяснить признак, по которому можно определить, является ли данная функция функцией состояния или функцией процесса. Такой признак был предложен Эйлером.

Но прежде всего укажем, что многие термодинамические уравнения структурно схожи между собой. Они имеют общий вид

$$Z = A_1(x_1, \ldots, x_n)\, dx_1 + \cdots + A_n(x_1, \ldots, x_n)\, dx_n. \tag{1.10}$$

Стоящая в правой части (1.10) сумма

$$\sum A_i(x_1, \ldots, x_i)\, dx_i$$

называется **дифференциальным выражением Пфаффа** или **пфаффовой формой.**

Таким образом, уравнение первого закона термодинамики (1.9) для простых систем представляет собой пфаффову форму двух переменных; для систем, совершающих помимо работы расширения, еще один вид работы — пфаффову форму трех переменных и т. д.

Для системы, описываемой функцией двух переменных (1.10), можно записать соотношение

$$dZ = M(x, y)\, dx + N(x, y)\, dy. \tag{1.11}$$

Если пфаффова форма (1.11) является полным дифференциалом, то

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x. \tag{1.12}$$

В соответствии с теоремой Бернулли – Эйлера для функции $Z(x, y)$ значение ее второй смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования. Тогда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \tag{1.13}$$

Отсюда видно, что если для дифференциального соотношения (1.11) выполняется условие (1.13), то дифференциал dZ является полным дифференциалом и, следовательно, функция Z является функцией состояния.

Если же условие (1.13) не выполняется, т. е. $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$, то пфаффова форма в правой части (1.11) не является полным дифференциалом и, следовательно, функция Z является функцией процесса.

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики для простой системы, записав его в виде

$$dQ = dU + PdV. \tag{1.14}$$

Из этого соотношения следует, что величина Q представлена в виде функций U и V. В обозначениях уравнения (1.11) здесь $M = 1$, $x = U$, $N = P$ и $y = V$. Отсюда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 0, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V \neq 0. \tag{1.15}$$

Поскольку эти две производные отличаются друг от друга, дифференциал dQ не является полным дифференциалом, т. е. Q является функцией процесса.

Аналогичным образом покажем, что дифференциал работы dW не является полным дифференциалом. Для простой системы работа, совершаемая

системой, есть работа расширения газа, являющаяся функцией двух переменных P и V. Дифференциал этой функции в общем виде можно записать как

$$dW = MdP + NdV. \tag{1.16}$$

В то же время $dW = PdV$, и тогда в обозначениях (1.11) $M = 1, x = P$, $N = P$ и $y = V$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 0, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = 1. \tag{1.17}$$

Поскольку производные различны, дифференциал dW не является полным дифференциалом, а работа расширения W зависит от пути процесса.

1.2. Процессы в идеальных газах

Изобарический процесс — это процесс, происходящий при постоянном давлении $P = \text{const}$. Температура в состояниях с P_1V_1 и P_2V_2 определяется уравнением состояния и равна соответственно $T_1 = P_1V_1/R$ и $T_2 = P_2V_2/R$. При этом процессе с увеличением объема к системе необходимо подводить теплоту для того, чтобы обеспечить постоянство давления. В общем виде работа данного процесса определяется интегралом

$$W = \int_1^2 P_1 dV = P_1(V_2 - V_1). \tag{1.18}$$

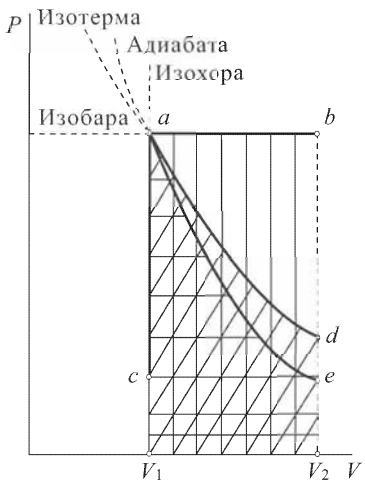


Рис. 1.1. Работа идеального газа в различных процессах

В координатах P, V работа этого процесса изображается площадью под прямой ab, и вертикалями, проходящими через начальную (точка a) и конечную (точка b) абсциссы. На рис. 1.1 — это площадь прямоугольника V_1abV_2.

Изохорический процесс. Это процесс, осуществляемый при постоянном объеме $V = \text{const}$. Работа в этом процессе равна нулю (на рис. 1.1 это прямая ac, перпендикулярная оси V). Работа этого процесса

$$W = \int_1^2 PdV = 0. \tag{1.19}$$

Изотермический процесс. Этот процесс осуществляется при постоянной температуре $T = \text{const}$. Работа равна

$$W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{1.20}$$

Здесь использовано уравнение состояния идеального газа. В этом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется. Поэтому из первого начала термодинамики следует, что $\delta Q = \delta W$. Это означает, что в изотермическом процессе все количество теплоты, подводимое извне, идет на совершение работы (на рис. 1.1 — это площадь под кривой ad).

Адиабатический процесс. В этом процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой, т. е. $\delta Q = 0$. Поэтому первый закон термодинамики следует записать в виде

$$C_V dT + P\, dV = 0. \tag{1.21}$$

Известно, что $P = RT/V$. Тогда

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0. \tag{1.22}$$

Это уравнение после интегрирования и потенцирования имеет вид

$$TV^{R/C_V} = \text{const}. \tag{1.23}$$

Используя уравнение Майера $C_P - C_V = R$ и $C_P/C_V = \gamma$, окончательно будем иметь

$$TV^{\gamma - 1} = \text{const}. \tag{1.24}$$

Работа адиабатического процесса на рис. 1.1 представлена площадью под кривой ae.

Анализ рис. 1.1 показывает, что наибольшая работа реализуется в изобарическом процессе. Из величины работы в адиабатическом процессе определяется изменение внутренней энергии системы, поскольку в данном процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой. Эта работа однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы, поэтому внутренняя энергия и является функцией состояния.

Очевидно, что внутренняя энергия зависит от того, как повышается температура газа (в простых системах) при постоянстве объема. На практике значительно чаще используют постоянство давления. В этих условиях удобно применить новую функцию, которую по предложению Камерлинга Оннеса назвали *энтальпией* по созвучию с *энергией*.

1.3. Энтальпия

Введение этой функции осуществим, использовав, так называемое, преобразование Лежандра (*преобразование прикосновением*). С помощью этого преобразования меняются ролями зависимые и независимые переменные.

Рассмотрим произвольную функцию двух переменных $F_1(x, y)$. Очевидно, что полный дифференциал этой функции запишется в виде

$$dF_1 = X\,dx + Y\,dy, \tag{1.25}$$

где

$$X = (\partial F_1/\partial x)_y \quad \text{и} \quad Y = (\partial F_1/\partial y)_x. \tag{1.26}$$

Введем теперь функцию $F_2 = F_1 - Xx$. Очевидно, что

$$dF_2 = dF_1 - Xdx - xdX = -xdX + Ydy. \tag{1.27}$$

Таким образом, в результате этого преобразования осуществлен переход от независимых переменных x, y к зависимым переменным X, Y. Иными словами, чтобы поменять ролями зависимую и независимую переменные, необходимо использовать следующее соотношение:

$$Xdx = d(Xx) - xdX. \tag{1.28}$$

Как будет показано в дальнейшем, применение преобразования Лежандра к функции U позволит получить ряд важнейших термодинамических функций.

Применим преобразование Лежандра для уравнения (1.9), записав его относительно dU.

$$dU + d(PV) = \delta Q - PdV + VdP + PdV = \delta Q + VdP. \tag{1.29}$$

Обозначим

$$dU + d(PV) = d(U + PV) = dH. \tag{1.30}$$

Функция $H = U + PV$ называется *энтальпией*.

Теперь первый закон термодинамики можно записать в виде

$$\delta Q = dH - VdP. \tag{1.31}$$

Соотношение (1.31) совершенно аналогично соотношению (1.9) для идеального газа, т. е. физический смысл вновь введенной функции не отличается от физического смысла внутренней энергии. Однако теперь теплота измеряется при постоянном давлении ($P = \text{const}$), т. е.

$$\delta Q_P = dH. \tag{1.32}$$

Точно также можно выразить и теплоту при постоянном объеме ($V = \text{const}$)

$$\delta Q_V = dU. \tag{1.33}$$

Из уравнения (1.30) следует, что при постоянстве температуры в системе

$$Q_P = Q_V + PV \quad \text{или} \quad Q_P = Q_V + \Delta nRT. \tag{1.34}$$

Поскольку Q_P и Q_V — характеристики процесса, то для идеального газа при постоянстве температуры соотношение (1.34) может реализоваться только лишь при изменении числа молей газа Δn. Таким образом, энтальпия отличается от внутренней энергии только на величину работы осуществляющейся в системе (или осуществляемой системой) вследствие изменения объема последней.

1.4. Тепловые эффекты

Если тот или иной процесс протекает термодинамически необратимо, а получаемые продукты имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяемую или поглощаемую в этом процессе, называют *тепловым эффектом*. Как видно из (1.32) или (1.33), при постоянстве давления P или объема V теплота приобретает смысл функции состояния, а поэтому не зависит от пути процесса. Независимость теплового эффекта от пути его протекания была установлена экспериментально Гессом в 1836 г. и носит название **закона Гесса**. Он звучит так: «*Тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы*».

Из закона Гесса можно вывести целый ряд следствий. Важнейшими из них являются:

Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов из простых веществ, т. е. сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}}. \qquad (1.35)$$

Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания реагентов до одинаковых продуктов, т. е. сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}. \qquad (1.36)$$

В уравнениях (1.35) и (1.36) учитываются стехиометрические коэффициенты и учтено, что тепловые эффекты относятся к одинаковым агрегатным состояниям простых веществ (если реагенты имеют разные агрегатные состояния, необходимо реакцию провести для одного и того же фазового состояния и учесть теплоты фазовых превращений).

На основании закона Гесса можно рассчитывать тепловые эффекты реакций, недоступных непосредственному измерению или связанных с определенными трудностями. Для этих расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям. Обычно используют значения тепловых эффектов при давлении $P = 1$ атм $= 1,01325 \cdot 10^5$ Па и температуре 298 К. Эти значения тепловых эффектов называются стандартными и обозначаются $\Delta H^0_{f,\,298}$ — для теплот образования и ΔH^0_{298} — для теплот сгорания. Значения стандартных теплот образования и сгорания сведены в таблицы и приводятся во всех термохимических справочниках.

1.5. Теплоемкость

Теплоемкость C системы равна количеству теплоты ΔQ, которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить ее температуру на $\Delta T = 1$ К

при заданных условиях.

Поскольку теплоемкость зависит от температуры, то следует перейти к пределу

$$C = \lim_{T\to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \tag{1.37}$$

Но ΔQ определяется не только состоянием системы, но и характером пути. Поэтому теплоемкость также должна определяться указанием пути, по которому система получает бесконечно малое количество теплоты. Если, например, поддерживать объем системы постоянным $dV = 0$, то из первого закона термодинамики $\delta Q = dU + PdV$ мы получим, что $\delta Q = dU$ и теплоемкость будет равна

$$C = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{V=\text{const}} = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{1.38}$$

Подобным же образом получим выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$C = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{P=\text{const}} = C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{1.39}$$

В производных, входящих в уравнения (1.38) и (1.39), U и V рассматриваются как функции P и T. При этом внутренняя энергия, являясь функцией состояния, есть функция трех переменных P, T и V. Но только две из них являются независимыми переменными, поскольку они связаны уравнением состояния $f(P, T, V) = 0$. Поэтому мы можем выбрать произвольно $U = U(P, T)$ или $U = U(V, T)$.

Теплоемкости C_P и C_V называются соответственно *изобарной* и *изохорной* и являются функциями состояния, поскольку определяются производными функций состояния U и H по температуре. Из кинетической теории газов следует, что если частица идеального газа простая, то она имеет лишь три степени свободы поступательного движения. Ее энергия равна $\frac{3}{2} k_B T$. Если частица сложная, то она обладает бóльшим числом степеней свободы и, следовательно, большей энергией. Например, если две точечные частицы жестко связаны между собой наподобие твердой гантели, то такая частица имеет пять степеней свободы: три поступательных и две вращательных (вращение вокруг оси, проходящей через центры точечных частиц, по определению невозможно). В этом случае энергия частицы равна $\frac{5}{2} k_B T$. Если наряду с этим связь между точечными частицами не жесткая, то возможно колебательное движение вдоль оси, соединяющей частицы. К энергии $\frac{5}{2} k_B T$ добавляется еще колебательная степень свободы. Тогда по формулам (1.38) и (1.39) получаем

$C_V = 3/2R, \quad C_P = 5/2R$ – для одноатомных газов;

$C_V = 5/2R, \quad C_P = 7/2R$ – для двухатомных газов и т. д.

Из этих соотношений следует независимость теплоемкости от температуры. Однако эксперименты полностью опровергают такой вывод.

Рассмотрим для примера теплоемкость молекулярного водорода. Молекула водорода двухатомная; достаточно разреженный водородный газ очень близок к идеальному. Для двухатомного газа теплоемкость должна быть равна либо $\frac{5}{2}R$, либо $\frac{7}{2}R$, но от температуры теплоемкость зависеть не должна. В действительности теплоемкость водорода зависит от температуры. При низкой температуре (в области до 50 К) его теплоемкость равна $\frac{3}{2}R$, при комнатной — $\frac{5}{2}R$, а при очень высокой температуре теплоемкость должна была стать равной $\frac{7}{2}R$, если бы молекула водорода не диссоциировала на атомы.

Таким образом, молекула водорода при низких температурах ведет себя как точечная частица, при нормальной температуре — как гантель, обладающая вращательной энергией, а при очень высокой температуре к вращательному движению добавляются колебания атомов, входящих в молекулу. Переход от одного режима движения к другому происходит не скачком, а достаточно плавно. Очевидно, что возможность перехода к разным видам движения реализуется не сразу всеми молекулами, а лишь их частью. Классическая теория не может объяснить зависимость теплоемкости от температуры. Количественную зависимость теплоемкости от температуры можно дать лишь на основе решения уравнений движения квантовой механики.

Поскольку до сих пор нет полной теории конденсированного состояния, то принято зависимость теплоемкости от температуры выражать в виде эмпирических уравнений, имеющих вид степенных рядов

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots, \tag{1.40}$$

где a, b, c, ... — характерные для данного вещества эмпирические постоянные (число членов ряда зависит от требуемой точности и величины температурного интервала).

В последнее время получили распространение уравнения другого типа, в частности,

$$C_P = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \ldots, \tag{1.41}$$

которое лучше описывает температурную зависимость теплоемкости для неорганических веществ. Уравнение (1.40) чаще используют для органических продуктов.

Для каждого вещества и его фазового состояния коэффициенты a, b, c, ..., а также температурный интервал применимости этих уравнений сведены в таблицы. Как правило, уравнения (1.40) и (1.41) справедливы в интервале температур от комнатной и выше.

Теплоемкость твердых веществ вблизи 0 К описывается **уравнением Дебая**

$$C = \gamma T + \alpha T^3, \tag{1.42}$$

где γ, α — постоянные, характерные для данного материала.

В координатах C/T от T^2 экспериментальные точки располагаются вдоль прямой, наклон которой равен α, а точка пересечения прямой с осью ординат отвечает величине γ (рис. 1.2). Значения α и γ обычно сводят в таблицы.

Таким образом, формулы (1.41) и (1.42) дают возможность описать теплоемкость в интервале от нуля Кельвина до любой температуры T, если в этом интервале известны эмпирические коэффициенты a, b, c, c', α, γ.

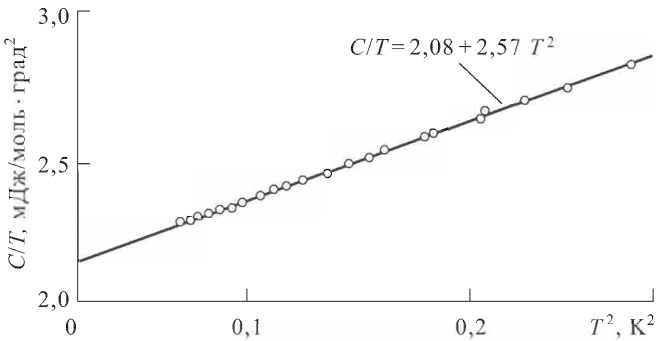


Рис. 1.2. Зависимость C/T от T^2 для калия

1.6. Зависимость теплового эффекта от температуры

Поскольку по закону Гесса тепловой эффект процесса (реакции) определяется начальным и конечным состояниями системы, очевидно, что для каждого из участников реакции (как исходных веществ, так и продуктов реакции) будут справедливы выражения (1.38) и (1.39). Тогда уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \sum (C_P)_{\text{прод}} - \sum (C_P)_{\text{исх}} = \Delta C_P, \qquad (1.43)$$

где ΔC_P — разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

Уравнение (1.43) называют **уравнением Кирхгоффа** (1858 г.); оно выражает зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме. Это уравнение строго справедливо лишь при условии, что давление над каждым компонентом при искомой температуре будет таким же, как и при начальной температуре.

Из (1.43) следует, что чувствительность ΔH к изменению температуры определяется абсолютным значением ΔC_P, а знак температурного коэффициента определяется знаком ΔC_P. При $\Delta C_P > 0$ тепловой эффект реакции

растет с повышением температуры; при $\Delta C_P < 0$ — уменьшается и при $\Delta C_P = 0$ не зависит от температуры (рис. 1.3).

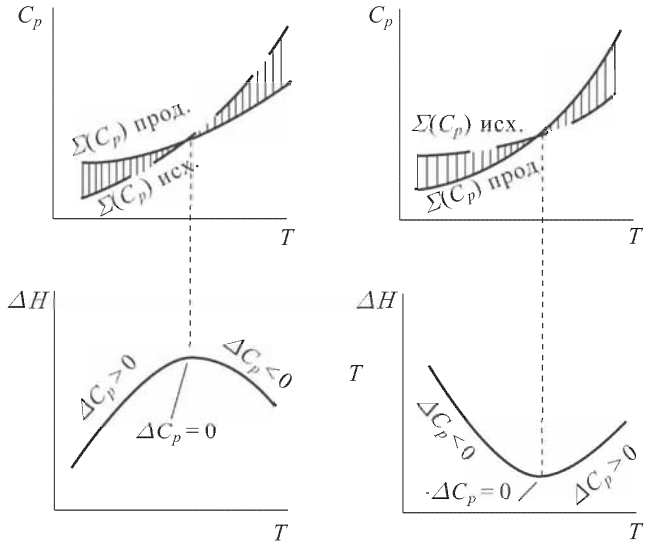


Рис. 1.3. Зависимость теплоемкости исходных и конечных продуктов и теплового эффекта реакции от температуры

Из (1.40) и (1.41) следует, что для химической реакции

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2 + \ldots \qquad (1.44)$$

Подставляя (1.44) в (1.43) и разделяя переменные, в общем виде получим

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{пр}}} \Delta C_P dT + \Delta H_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_2} \Delta C'_P dT. \qquad (1.45)$$

Предполагается, что в рассматриваемом интервале температур $T_1 \div T_2$ в системе происходит фазовое превращение (плавление, парообразование или сублимация), тепловой эффект которого $\Delta H_{\text{пр}}$.

Интегрирование уравнения Кирхгоффа можно проводить только в том случае, если известна величина ΔH_{T_1} и конкретная зависимость $\Delta C_P(T)$ для всех участников реакции.

Наличие данных о стандартных тепловых эффектах образования или сгорания различных веществ значительно упрощает расчеты. Так, пользуясь величинами $\Delta H^0_{f,\,298}$ из соответствующих справочных таблиц

и уравнениями $C_P(T)$для каждого из участников реакции, взяв определенный интеграл от (1.45), получаем

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) + \ldots \quad (1.46)$$

Для газов в сравнительно узком температурном интервале, а для твердых и жидких веществ в достаточно широком, можно считать $\Delta C_P = \text{const}$, что дает право пользоваться линейным уравнением

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298). \quad (1.47)$$

Если значение ΔH^0_{298} очень велико (порядка десятков и сотен тысяч калорий), то в ряде случаев можно принять $\Delta C_P = 0$, т. е. считать, что $\Delta H_T = \Delta H^0_{298}$. Чаще всего этот случай реализуется при сгорании многих органических веществ, поэтому теплоту сгорания можно считать фактически не зависящей от температуры.

ГЛАВА 2

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

Согласно первому закону термодинамики любые процессы, в которых не соблюдается сохранение энергии, неосуществимы. Однако можно представить процессы, которые согласуются с первым законом термодинамики, но все же невозможны, например, работа холодильника без подвода энергии. Объяснение неосуществимости такого рода процессов облегчается, если воспользоваться вторым законом термодинамики, который будет сформулирован в этой главе.

2.1. Обратимые и необратимые процессы

В термодинамике процессы (т. е. изменения термодинамического состояния системы при переходе из одного равновесного состояния к другому) принято делить на две категории: *обратимые* и *необратимые*. Примером необратимых процессов является выравнивание разностей температуры, давления, концентрации и т. д.; то есть переход системы в состояние термодинамического равновесия. Такие процессы нельзя провести в обратном направлении, не вызывая при этом изменения состояний окружающих тел. Можно представить себе предельный случай процесса, который совершается так, что каждое промежуточное состояние бесконечно мало отклоняется от состояния равновесия. В пределе можно подойти к обратимому процессу, поскольку на каждом этапе его можно было бы провести в противоположном направлении, осуществляя бесконечно малые изменения внешних условий и не вызывая никаких других эффектов. Представление об обратимом процессе является идеализированным, но очень важным для понимания термодинамики.

Самопроизвольные (спонтанные) процессы, которые мы наблюдаем в макроскопическом масштабе, протекают только в одном направлении, а именно, в сторону равновесия, и они являются *необратимыми*. Однако отступлением от этого является механическое движение. Если предположить, что силы трения отсутствуют, то движение определенной динамической системы можно изменить на обратное, не вызывая других эффектов, поменяв направление всех скоростей на противоположное. При такой оговорке механическое движение можно считать прототипом обратимого процесса. Правда, обратимость механического движения не совсем совпадает с тем предельным случаем, который рассматривается в термодинамике при проведении процесса через все промежуточные стадии, бесконечно близкие к равновесию.

Имея это в виду, обратимый термодинамический процесс часто называют *квазистатическим*. Следует, однако, помнить, что в то время, как всякое

механическое движение может совершаться в обратном направлении, самопроизвольные процессы не обладают таким свойством.

Необратимые явления в каком-либо процессе всегда приводят к рассеянию энергии. Эффективность процесса понижается, например, вследствие трения, под действием которого кинетическая энергия, связанная с макроскопическим движением, превращается в тепло. Этот переход упорядоченных макроскопических движений в хаотическое молекулярное движение называют *диссипацией энергии*.

2.2. Второй закон термодинамики

В то время, как механическую энергию можно полностью превратить в тепло, обратный процесс не может происходить без ограничений. Эти ограничения составляют суть **второго закона термодинамики**. Существует много эквивалентных формулировок второго закона термодинамики, например:

а) *тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу* (формулировка Клаузиуса);

б) *невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение механической работы за счет охлаждения теплового резервуара* (формулировка Кельвина).

Если бы утверждения «а» и «б» не выполнялись, то можно было бы получать тепло от резервуара с постоянной температурой и превращать его в работу при помощи циклического процесса. Это не нарушало бы первый закон термодинамики, который требует лишь, чтобы для каждого цикла выполнялось соотношение $Q = W$. С практической точки зрения такая машина способна была бы совершать работу, не потребляя энергии. Подобную неосуществимую машину называют *вечным двигателем второго рода*. Утверждение о невозможности постройки вечного двигателя второго рода также является общей формулировкой второго закона термодинамики.

Заслуга в раскрытии ограничений перехода теплоты в работу принадлежит Карно (1824 г.). Основная идея Карно состояла в том, что тепловая машина производит работу не за счет поглощения тепла, а благодаря передаче тепла от горячего тела к холодному. Именно поэтому невозможно использовать тепло, не имея холодного тела.

Формулировки второго закона термодинамики, приведенные выше, — это аксиомы, выведенные из опыта. Пока второй закон следует считать в такой же степени эмпирическим, как и первый закон термодинамики. Тем не менее, его смысл не столь непосредственно очевиден, как смысл первого закона.

Прежде всего, дадим математическое определение некоторой функции состояния, которая Клаузиусом была названа *энтропией*.

Разделив обе части равенства, выражающего первый закон термодинамики для простой системы, на T, получим

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV. \tag{2.1}$$

Подставляя в (2.1) $P/T = R/V$ и, учитывая, что $dV/V = d\ln V$ и $dT/T = d\ln T$, получаем:

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_V \ln T + R \ln V). \tag{2.2}$$

Правая часть (2.2) представляет собой полный дифференциал. Следовательно, левая часть равенства $\delta Q/T$ — также полный дифференциал. Функция состояния, дифференциал которой является $\delta Q/T$, называется (по Клаузиусу) *энтропией* и обозначается S. Таким образом,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{2.3}$$

Отметим, что справедливость выражения (2.3) доказана только для обратимых процессов идеального газа. В случае неравновесных, необратимых процессов такое представление для dS через δQ и T несправедливо. С помощью этой формулы можно вычислить изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое, но нельзя сказать, чему равна энтропия в каждом из состояний.

Математическая запись второго закона термодинамики в виде (2.3) свидетельствует о том, что функция S является полным дифференциалом только в том случае, если множитель $1/T$ является интегрирующим множителем для пфаффовой формы δQ.

С учетом этого обстоятельства Каратеодори в 1909 г. предложил формулировку второго закона термодинамики, альтернативную традиционной (клаузиусовской) формулировке, сущность которой состоит в утверждении существования интегрирующего множителя для пфаффовой формы δQ. Преимущество предложенной Каратеодори формулировки состоит в том, что с ее помощью можно провести последовательное математическое изложение термодинамики, не прибегая к таким дополнительным понятиям, как идеальный газ или цикл Карно. С другой стороны, изложение основ термодинамики становится весьма абстрактным. В связи с этим функция энтропии окутана некоторой дымкой абстрактности, в результате чего у читателя исчезает ощущение реальности в использовании этого понятия.

Здесь будет предложен иной путь для интерпретации этой функции и, соответственно, второго закона термодинамики.

Любое термодинамическое состояние системы характеризуется большим числом динамических состояний частиц (молекул, атомов и др.), составляющих данную систему. Для описания динамического состояния данной системы необходимо знать положение и движение всех частиц, которые образуют систему. В то же время термодинамическое состояние определяется заданием лишь небольшого числа параметров, таких, как T, P, V и др.

Отсюда следует, что одному термодинамическому состоянию соответствует большое число динамических состояний. В статистической механике принято характеризовать каждое термодинамическое состояние числом Γ — числом соответствующих динамических состояний, осуществляющих данное термодинамическое состояние. Величина Γ обычно называется *вероятностью термодинамического состояния* и определяется как

$$\Gamma = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_i!} \tag{2.4}$$

где N — общее число частиц в системе, а N_1, N_2, ..., N_i — числа частиц, составляющих содержание каждой из подсистем.

Для примера возьмем ящик, разделенный перегородкой с отверстием на две половинки. Поместим в ящик 4 неразличимых шара и начнем встряхивать. Вероятность распределения шаров в обеих половинках ящика может быть априорно записана так:

1[я] половина ящика	4	3	2
2[я] половина ящика	0	1	2
Термодинамическая вероятность, Γ_i	1	4	6

Ясно, что наиболее вероятное распределение — это равномерное, равновесное распределение 2 : 2. Подсчитаем по (2.4) термодинамическую вероятность Γ каждого из этих распределений. Для первого $\Gamma_1 = \frac{4!}{4!0!} = 1$ (поскольку $0! = 1$), для второго $\Gamma_2 = \frac{4!}{3!1!} = 4$ и для третьего $\Gamma_3 = \frac{4!}{2!2!} = 6$. Таким образом, величина термодинамической вероятности Γ указывает на стремление системы к наиболее равновероятному — равновесному распределению. Из расчета видно, что когда система имеет наиболее устойчивое (равновесное) состояние, Γ — наибольшая величина. Значит, термодинамическая вероятность Γ может служить мерой направленности движения системы к равновесному состоянию. Чем ближе система к равновесию, тем больше величина Γ.

Принимая во внимание определенную параллель между тенденцией к переходу в состояние с большей вероятностью и возрастанием энтропии (в равновесии энтропия наибольшая), Больцман предположил существование функциональной зависимости между S и Γ: $S = S(\Gamma)$.

Можно сказать, что эта функция должна быть монотонно возрастающей. Ее вид можно полностью определить. Так, если рассмотреть две системы A и B в состоянии равновесия, то, очевидно, что энтропия системы выразится суммой

$$S = S_A + S_B. \tag{2.5}$$

Термодинамическая вероятность осуществления результирующего состояния равна произведению (мультипликативность) термодинамических вероятностей для отдельных частей

$$\Gamma = \Gamma_A \Gamma_B. \tag{2.6}$$

В соответствии с этим

$$S(\Gamma_A \Gamma_B) = S(\Gamma_A) + S(\Gamma_B). \tag{2.7}$$

Это известное функциональное уравнение; ему удовлетворяет логарифмическая функция. Таким образом мы приходим к известной формуле

$$S = k_{\text{B}} \ln \Gamma, \tag{2.8}$$

которая высечена на памятнике Больцману в Вене. Постоянный множитель k_{B} можно определить, применив эту формулу к какому-нибудь простому процессу (например, изотермическому). Множитель k_{B} оказался равным универсальной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле,

$$k_{\text{B}} = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Эта величина называется *постоянной Больцмана*.

Попробуем теперь выражение для энтропии, полученное на основе статистической механики, связать с миром тепловых величин. Известно, что если в системе, разделенной на две части, с объемами V_1 и V_2 находится одна частица, то отношение вероятности нахождения данной частицы в этих объемах есть $\Gamma_1/\Gamma_2 = V_1/V_2$. Если же таких частиц в системе N_{A} (число Авогадро), то

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{N_{\text{A}}}.$$

Прологарифмируем это соотношение, умножив обе его части на постоянную Больцмана:

$$k_{\text{B}} \ln \Gamma_1 - k_{\text{B}} \ln \Gamma_2 = S_1 - S_2 = \Delta S = k_{\text{B}} N_{\text{A}} \ln \frac{V_1}{V_2}. \tag{2.9}$$

В то же время работа расширения идеального газа от объема V_2 к объему V_1 в изотермических условиях (см.1.20) равна: $W = Q = RT \ln \dfrac{V_1}{V_2}$. Подставив в это уравнение вместо величины $\ln \dfrac{V_1}{V_2}$ его значение из (2.9), получим

$$\Delta S = \frac{k_{\text{B}} N_{\text{A}}}{R} \frac{Q}{T} = \frac{Q}{T}. \tag{2.10}$$

Уравнение (2.10) является интегральной формой выражения (2.3).

В квантовом случае формула Больцмана (2.8) приводит к выводу, что

$$S \to 0 \quad \text{при} \quad T \to 0. \tag{2.11}$$

Причина этого заключается в том, что при $T \to 0$ система стремится к своему наинизшему квантовому состоянию, соответствующему абсолютному нулю, и, следовательно, $\Gamma \to 1$. Это вполне согласуется с интерпретацией энтропии как меры отсутствия информации относительно механического состояния системы.

В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения, поскольку равновесие есть наиболее вероятное состояние и, следовательно, является макросостоянием, осуществляемым посредством максимального числа микросостояний. Очевидно, что система, предоставленная самой себе, движется по направлению к равновесию, т. е. энтропия такой системы должна возрастать.

В связи с этим, распространяя уравнения (2.3) и (2.10) на любые процессы, следует записать второй закон термодинамики в виде

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}, \tag{2.12}$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства к необратимым. Другими словами, в состоянии равновесия для изолированной системы $S = S_{\max}$, (*изолированной системой называется такая система, которая не обменивается с внешней средой ни теплом, ни работой*). В любых других неравновесных состояниях $S < S_{\max}$. Поскольку для изолированной системы $dU = 0$, $dV = 0$ и $dW = 0$, то из (2.12) следует, что для изолированной системы

$$dS \geqslant 0. \tag{2.13}$$

Это условие определяет эволюцию изолированной системы. Знак $>$ соответствует неравновесному состоянию системы, когда еще система находится «в пути» к равновесию, а знак равенства — уже достигнутому системой равновесию. Таким образом, в состоянии равновесия для изолированной системы

$$dS = 0. \tag{2.14}$$

Соотношение (2.14) является критерием равновесия изолированной системы.

2.3. Условия равновесия и характеристические функции

Если система не изолирована от внешнего мира и может каким-либо образом с ним взаимодействовать, то условия равновесия будут иными, отличными от (2.14).

Из соотношений (1.9) и (2.12) следует, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для простой системы можно записать в виде

$$TdS \geqslant dU + PdV. \tag{2.15}$$

Для сложной системы

$$TdS \geqslant dU + PdV + \delta W'. \tag{2.16}$$

Когда в простой системе осуществляются обратимые процессы,

$$TdS = dU + PdV. \tag{2.17}$$

Если в сложной системе реализуются обратимые процессы, то

$$TdS = dU + PdV + \delta W'. \tag{2.18}$$

Для систем, единственным видом работы которых является работа расширения (простые системы), наиболее интересны четыре вида условий взаимодействия системы с окружающей средой:

1). $V = \text{const}$, $S = \text{const}$; 2). $P = \text{const}$, $S = \text{const}$;

3). $V = \text{const}$, $T = \text{const}$; 4). $P = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Критерии равновесия для каждого из этих четырех случаев взаимодействия системы с окружающей средой определяются следующим образом.

1. Условия взаимодействия: $V = \text{const}, S = \text{const}$. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для простых систем (2.15) запишем в виде

$$dU \leqslant TdS - PdV. \tag{2.19}$$

Из этого соотношения видно, что эволюция системы, у которой изменения объема и энтропии равны нулю ($dV = 0$, $dS = 0$), определяется условием

$$dU \leqslant 0. \tag{2.20}$$

В состоянии равновесия

$$dU = 0. \tag{2.21}$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия простой системы убывает и достигает минимума в состоянии равновесия. Другими словами, внутренняя энергия, так же как и энтропия, определяет направление процесса.

2. Условие взаимодействия: $P = \text{const}$, $S = \text{const}$. Применяя к величине PdV преобразование Лежандра

$$PdV = d(PV) - VdP. \tag{2.22}$$

и учитывая определение энтальпии для простых систем ($H = U + PV$), преобразуем (2.15) к виду

$$dH \leqslant TdS + VdP. \tag{2.23}$$

Отсюда видно, что любой процесс в рассматриваемой системе, у которой $dP = 0$ и $dS = 0$, протекает таким образом, что выполняется условие

$$dH \leqslant 0. \tag{2.24}$$

В состоянии равновесия

$$dH = 0. \tag{2.25}$$

Таким образом с приближением к состоянию равновесия энтальпия такой системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

3. Условия взаимодействия: $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Применяя к величине TdS преобразование Лежандра

$$TdS = d(TS) - SdT, \tag{2.26}$$

преобразуем (2.15) следующим образом:

$$d(U - TS) \leqslant -SdT - PdV. \tag{2.27}$$

Введя обозначение

$$F = U - TS, \tag{2.28}$$

запишем (2.27) в виде

$$dF \leqslant -SdT - PdV. \tag{2.29}$$

Термодинамическая функция F называется *функцией Гельмгольца*, или *изохорно-изотермическим потенциалом*. Поскольку эта функция образована из функций состояния U и S, она также является функцией состояния.

Из (2.29) следует, что эволюция рассматриваемой системы, у которой $dT = 0$ и $dV = 0$, определяется условием

$$dF \leqslant 0. \tag{2.30}$$

Следовательно, в состоянии равновесия

$$dF = 0. \tag{2.31}$$

Таким образом с приближением системы к состоянию равновесия изохорно-изотермический потенциал убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

4. Условия взаимодействия: $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. С учетом уравнений (2.22) и (2.26) формулу (2.15) можно записать в следующем виде:

$$d(U + PV - TS) \leqslant -SdT + VdP. \tag{2.32}$$

И, обозначая

$$G = U + PV - TS = H - TS, \tag{2.33}$$

выразим (2.32) в виде

$$dG \leqslant -SdT + VdP. \tag{2.34}$$

Термодинамическая функция G называется *функцией Гиббса* или *изобарно-изотермическим потенциалом*. Эта функция, также как и функция Гельмгольца, образована из функций состояния H и S, и поэтому является функцией состояния.

Из (2.34) видно, что в системе с постоянными температурой и давлением любой процесс протекает таким образом, что выполняется условие

$$dG \leqslant 0. \tag{2.35}$$

Следовательно, в состоянии равновесия

$$dG = 0. \tag{2.36}$$

Таким образом, с приближением к состоянию равновесия изобарно-изотермический потенциал системы, у которой постоянны температура и давление, убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

В тех случаях, когда система помимо работы расширения производит и другие виды работ (сложная система), критерии равновесия будут несколько иными. Для такой системы из объединенного первого и второго законов термодинамики, записанного в виде (2.16) $TdS \geqslant dU + PdV + \delta W'$, для рассмотренных выше четырех случаев взаимодействия системы с окружающей средой получим следующие результаты.

1) Для условий взаимодействия $V = \text{const}$, $S = \text{const}$

$$dU + \delta W' \leqslant 0 \tag{2.37}$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли внутренней энергии

$$dU = -\delta W'. \tag{2.38}$$

2) Для условий взаимодействия $P = \text{const}$, $S = \text{const}$

$$dH + \delta W' \leqslant 0 \tag{2.39}$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли энтальпии

$$dH = -\delta W'. \tag{2.40}$$

3) Для условий взаимодействия $V = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$dF + \delta W' \leqslant 0 \tag{2.41}$$

и в состоянии равновесия работа равна убыли изохорно-изотермического потенциала

$$dF = -\delta W'. \tag{2.42}$$

4) Для условий взаимодействия $P = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$dG + \delta W' \leqslant 0 \tag{2.43}$$

и в состоянии равновесия работа осуществляется за счет убыли изобарно-изотермического потенциала

$$dG = -\delta W'. \tag{2.44}$$

Функции U, H, F, G называются *характеристическими*.

Из уравнений (2.38), (2.40), (2.42) и (2.44) следует, что работа, которая может быть совершена сложной системой при данных условиях взаимодействия с окружающей средой (за вычетом работы расширения), равна

убыли соответствующих характеристических функций. Поскольку в состоянии равновесия работа, совершенная системой, максимальна при определенных внешних условиях (см. уравнения (2.38), (2.40), (2.42) и (2.44)), по этой причине характеристические функции U, H, F, G называют *термодинамическими потенциалами*.

Таким образом, характеристические функции в термодинамике играют роль, аналогичную роли потенциальной энергии в механике. В действительности все они представляют частные виды свободной энергии, т. е. энергии, способной совершать полезную работу. Однако по традиции это название оставлено за изохорно-изотермическим потенциалом F. Точно так же иногда функцию Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) называют свободной энтальпией.

Обсудим теперь несколько соображений относительно максимальной работы, выбрав для иллюстрации случай (2.34), записав его в виде

$$(\Delta U)_{S,V} = -W_{\max}.$$

Возникает вопрос: как вообще можно получить какую-либо работу от адиабатически замкнутой системы при постоянном объеме? Это необходимо понимать следующим образом. Начальное состояние системы необязательно должно быть равновесным. Система может обладать определенной энтропией, аддитивным образом складывающейся из энтропии отдельных ее частей. Эти различные части могут отличаться одна от другой составом, давлением, температурой и т. д. Эти неоднородности можно зафиксировать, например, с помощью мембран или теплоизолирующих стенок. Получаемая работа может осуществляться путем ослабления действия этих стенок или мембран так, чтобы энтропия системы оставалась постоянной, т. е. изменялась обратимым образом. В этом случае система может совершать максимальную работу.

Характеристические функции обладают следующим важным свойством: если известна характеристическая функция, выраженная через свои для каждой характеристической функции переменные, то из нее можно вычислить любую термодинамическую величину. Из объединенного первого и второго законов термодинамики, записанного в виде

$$dU = TdS - PdV, \tag{2.45}$$

следует (на основе свойств полного дифференциала), что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \tag{2.46}$$

Таким образом, если функция U выражена через свои переменные V и S, то частные производные по одной из переменных при неизменности другой позволяют определить значения P и T для простой системы. Другими словами, изменение внутренней энергии вследствие изменения энтропии при постоянстве объема физически вызвано сообщением теплоты на обратимом и изохорическом процессе. Изменение внутренней энергии

системы вследствие изменения объема при постоянстве энтропии на обратимом адиабатическом процессе физически вызвано совершением работы. Таким образом, определены все термические и механические свойства системы. Именно поэтому данная функция является характеристической.

Точно так же могут быть определены свойства системы с помощью других характеристических функций. Из уравнения

$$dH = TdS + VdP \tag{2.47}$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \tag{2.48}$$

Записав выражение для функции Гельмгольца в виде полного дифференциала (для простой системы) в виде

$$dF = -SdT - PdV, \tag{2.49}$$

получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \tag{2.50}$$

Наконец, используя выражение функции Гиббса, записанной в виде полного дифференциала

$$dG = -SdT + VdP, \tag{2.51}$$

имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \tag{2.52}$$

Следовательно, если та или иная характеристическая функция выражена через свои переменные, то дифференцирование ее по одной из переменных при условии неизменности другой позволяет определить все остальные параметры и другие термодинамические потенциалы.

Здесь можно заметить, что одна из переменных в каждой из четырех пар независимых переменных принадлежит группе тепловых величин (T и S), а другая — группе механических величин (P и V).

Таким образом каждой характеристической функции соответствует своя пара параметров. Это можно представить в виде следующей таблицы:

Характеристическая функция	U	H	F	G
Механические параметры	V	P	V	P
Тепловые параметры	S	S	T	T

Взаимосвязь функций U, H, F и G между собой выражают в виде мнемонической схемы:

H		
U		PV
TS	F	PV
TS	G	

2.4. Уравнения Гиббса – Гельмгольца

Заменяя в уравнениях (2.28) и (2.32) значения энтропии S соответственно через (2.50) и (2.52) и записав (2.28) и (2.32) относительно внутренней энергии U и энтальпии H с учетом того, что работа может быть произведена системой в изохорных и изобарных условиях, получаем

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \tag{2.53}$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \tag{2.54}$$

Уравнения (2.53) и (2.54) называются **уравнениями Гиббса – Гельмгольца**. Эти уравнения играют важную роль в химической термодинамике. В изохорно-изотермических условиях (из (2.42) следует, что $\Delta F = -W'$ (это может быть любой вид работы, кроме работы расширения), т. е. полезная работа равна убыли функции Гельмгольца) формула (2.53) приобретает следующий вид:

$$-\Delta U = W'_{V,T} - T\left(\frac{\partial W'_{V,T}}{\partial T}\right)_V. \tag{2.55}$$

Аналогичным образом для термодинамического процесса, протекающего в сложной системе, находящейся в изобарно-изотермических условиях, можно записать на основе (2.44) и (2.52) следующее выражение:

$$-\Delta H = W'_{P,T} - T\left(\frac{\partial W'_{P,T}}{\partial T}\right)_P. \tag{2.56}$$

В случае, если процесс, протекающий в системе, сопровождается химическими превращениями, величина W' представляет собой работу, совершающуюся в процессе химической реакции. Поскольку тепловой эффект химической реакции $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$, а тепловой эффект $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$, то уравнения Гиббса – Гельмгольца теперь могут быть представлены в виде

$$-Q_V = W'_{V,T} - T\left(\frac{\partial W'_{V,T}}{\partial T}\right)_V, \tag{2.57}$$

$$-Q_P = W'_{P,T} - T\left(\frac{\partial W_{P,T}}{\partial T}\right)_P. \tag{2.58}$$

Уравнения Гиббса – Гельмгольца в этой форме находят широкое применение в химической термодинамике. Они, в частности, позволяют определять такую важную характеристику химической реакции, как тепловой эффект, не путем термохимических измерений, а косвенным образом — измеряя работу W' в процессе химической реакции и вычисляя величину $\frac{\partial W'}{\partial T}$. Эти уравнения особенно часто применяются при расчете термодинамических характеристик обратимых гальванических элементов.

2.5. Химический потенциал и основное уравнение Гиббса

Перейдем теперь к системам, в которых может меняться состав или возможен обмен веществом с окружающей средой. Первый случай имеет место, когда в системе протекают химические реакции. Второй — это случай равновесия двух или большего числа фаз какого-либо вещества. До сих пор мы принимали, что для равновесия необходимо выполнение следующих условий в любой точке системы:

$$T = \text{const}, \quad P = \text{const}.$$

Эти условия являются необходимыми, но недостаточными, если в системе меняется количество вещества или соотношение компонентов.

Рассмотрим сначала однокомпонентную систему. Для этого случая можно применить уже развитую теорию. Поскольку давление и температура в системе являются интенсивными параметрами, в то время как термодинамический потенциал (например, функция Гиббса) является экстенсивной величиной, то можно, очевидно, записать его в виде

$$G = N\mu(T, P), \tag{2.59}$$

где N — число молекул однокомпонентной системы; $\mu(T, P)$ — некоторая интенсивная величина, зависящая от температуры и давления.

Это выражение в явном виде отражает тот факт, что величина G пропорциональна количеству вещества в системе (экстенсивное свойство).

В системах с переменным составом число молекул N не является постоянным, а представляет собой новую термодинамическую переменную. Полный дифференциал изобарно-изотермического потенциала G теперь чисто формально необходимо записать в виде

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} dN. \tag{2.60}$$

Представим (2.59) в виде полного дифференциала

$$dG = Nd\mu + \mu dN. \tag{2.61}$$

Сравнивая (2.60) и (2.61), получаем

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}, \tag{2.62}$$

$$N d\mu = -S dT + V dP. \tag{2.63}$$

В гомогенной части однокомпонентной системы μ представляет собой термодинамический потенциал Гиббса, приходящийся на одну частицу,

$$\mu = \frac{G}{N}. \tag{2.64}$$

Функция $\mu(T, P)$ называется *химическим потенциалом*. Она является характеристической интенсивной величиной (обобщенной силой), определяющей равновесное состояние безотносительно к тому, какие ограничения налагаются внешними условиями на другие параметры состояния. Следовательно, равенство химического потенциала некоторого компонента внутри и вне системы исключает возможность макроскопического перехода этого компонента через границу системы.

Применяя преобразование Лежандра и перейдя от переменных P, T к переменным V, T, т. е. записав $dF = dG - d(PV)$, получим

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}. \tag{2.65}$$

Аналогично получим и другие соотношения

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}. \tag{2.66}$$

В (2.65) и (2.66) мы пришли к несколько неожиданному выводу о том, что для систем, в которых постоянны V и S, P и S, V и T, P и T, производная от соответствующей характеристической функции по количеству вещества (числу частиц) в системе равна μ.

Таким образом, величина μ обладает замечательным свойством: она позволяет рассчитать изменение характеристической функции любой системы при изменении количества вещества в системе. Именно поэтому эта величина и получила название *химического потенциала*. Отметим здесь еще одно важное обстоятельство. Энтропия не является термодинамическим потенциалом. Но и для энтропии системы ее производная по N связана с химическим потенциалом (см. (2.66)). Понятно, что это соотношение относится к изолированной простой системе ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$).

Теперь рассмотрим равновесие в многокомпонентной системе, когда химические реакции между компонентами исключены, а все превращения сводятся к перемещению компонентов из одной части системы в другую. Поэтому условия химического равновесия относятся только к распределению компонентов по отдельным частям системы. Разделим мысленно систему на части, обозначив их верхними индексами $'$, $''$, $'''$ и т. д. Рассмотрим

все возможные (виртуальные) изменения этих частей с соответствующими ограничениями (при постоянстве общей энтропии, объема системы и общего числа молей).

Так как, по предположению, собственно химические реакции исключены, то числа молей каждого из компонентов остаются постоянными. В этом случае

$$\begin{aligned} dS &= dS' + dS'' + dS''' + \cdots = 0, \\ dV &= dV' + dV'' + dV''' + \cdots = 0, \\ dN_1 &= dN_1' + dN_1'' + dN_1''' + \cdots = 0, \\ dN_2 &= dN_2' + dN_2'' + dN_2''' + \cdots = 0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ dN_\alpha &= dN_\alpha' + dN_\alpha'' + dN_\alpha''' + \cdots = 0. \end{aligned} \tag{2.67}$$

При равновесии $(dU)_{V,S,N_i} = 0$. В этом случае для всей системы изменение внутренней энергии можно записать так:

$$\begin{aligned} dU = T'dS' - P'dV' + \mu'_1 dN'_1 + \mu'_2 dN'_2 + \cdots + \mu'_\alpha dN'_\alpha + T''dS'' - \\ - P''dV'' + \mu''_1 dN''_1 + \mu''_2 dN''_2 + \cdots + \mu''_\alpha dN''_\alpha + T'''dS''' - P'''dV''' + \\ + \mu'''_1 dN'''_1 + \mu'''_2 dN'''_2 + \cdots + \mu'''_\alpha dN'''_\alpha = 0. \end{aligned} \tag{2.68}$$

Уравнение (2.68) должно выполняться при одновременном соблюдении ограничительных уравнений связи, приведенных выше, но это возможно лишь в единственном случае, когда

$$\begin{aligned} T' = T'' = T''' = \cdots = T \\ P' = P'' = P''' = \cdots = P \\ \mu'_1 = \mu''_1 = \mu'''_1 = \cdots = \mu_1 \\ \mu'_2 = \mu''_2 = \mu'''_2 = \cdots = \mu_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu'_\alpha = \mu''_\alpha = \mu'''_\alpha = \cdots = \mu_\alpha. \end{aligned}$$

Первые два уравнения представляют собой уже известные условия термического и механического равновесия. Нижние уравнения характеризуют условия равновесного распределения каждого компонента по всей системе. Таким образом мы видим, что при равновесном распределении компонента по всем частям закрытой системы его химический потенциал имеет постоянное значение во всех частях системы. Теперь полный набор условий равновесия имеет вид

$$T = \text{const}, \quad P = \text{const}, \quad \mu = \text{const}. \tag{2.69}$$

Условия (2.69) должны выполняться в любой точке системы, они справедливы независимо от того, является ли система гомогенной или гетерогенной, закрытой или открытой. Приведенный здесь вывод условий равновесия принадлежит Гиббсу, основной заслугой которого в данном результате является то, что Гиббс представил закрытую систему как совокупность открытых систем. Это эквивалентно утверждению о том, что распределение компонентов в отдельных открытых системах должно суммарно удовлетворять стехиометрическому уравнению перехода компонента из одних открытых систем в другие открытые системы.

Данное утверждение можно пояснить на доступном примере. Примем для простоты, что закрытая система состоит из двух открытых систем 1 и 2. Пусть какое-то количество молей компонента i ушло из системы 1. Тогда точно такое же количество этого компонента появится в системе 2, что эквивалентно уравнению

$$dN_i = dN'_i + dN''_i = 0, \tag{2.70}$$

которое свидетельствует о том, что две открытые системы в совокупности представляют одну закрытую систему.

Заменим в уравнении (2.69) символ компонента на символ химического потенциала этого же компонента, находящегося в равновесном состоянии между двумя частями системы 1 и 2. Получим следующее выражение:

$$\mu'_i = \mu''_i. \tag{2.71}$$

Уравнение (2.71) выражает равновесное распределение компонента i между двумя частями системы 1 и 2. Таким образом, можно констатировать, что *химический потенциал данного компонента во всех фазах одинаков*. Именно поэтому при описании многокомпонентных и многофазовых систем удобнее всего оперировать химическими потенциалами.

С помощью уравнения (2.66) для химического потенциала, выраженного через энтропию, запишем выражение полного дифференциала энтропии простой системы для случая, когда количество вещества в системе изменяется (т. е. появляется еще одна переменная, характеризующая состояние системы — количество вещества N):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,\,V} dN. \tag{2.72}$$

Учитывая (2.46), (2.47) и (2.66), получим выражение для полного дифференциала энтропии простой системы

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \tag{2.73}$$

или

$$TdS = dU + PdV - \mu dN. \tag{2.74}$$

Для сложной системы

$$TdS = dU + PdV + \delta W' - \mu dN. \tag{2.75}$$

Соотношения (2.74) и (2.75) представляют (соответственно для простой и сложной систем) объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для систем с переменным количеством вещества. Эти уравнения называют **фундаментальными уравнениями Гиббса**.

С учетом (2.65) и (2.66) полные дифференциалы характеристических функций, выраженных посредством своих переменных для простой системы, будут выглядеть так:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \tag{2.76}$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \tag{2.77}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \tag{2.78}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \tag{2.79}$$

Уравнения (2.76)–(2.79) имеют очень простую физическую интерпретацию. Прирост энергии системы представляет собой сумму энергии в виде теплоты TdS или SdT, энергии в виде механической работы VdP или PdV и вносимой с веществом энергии μdN или, если система представлена несколькими компонентами, то $\Sigma\mu_i dN_i$.

Запишем (2.74) для многокомпонентной системы:

$$TdS = dU + PdV - \sum \mu_i dN_i. \tag{2.80}$$

Используя преобразование Лежандра для $TdS = d(TS) - SdT$ и $PdV = d(PV) - VdP$, а также тот факт, что $G = \sum \mu_i N_i$ и что $dG = \sum \mu_i dN_i + \sum N_i d\mu_i$, преобразуем уравнение (2.80) к следующему виду, перенеся все члены в правую часть и сгруппировав дифференциалы произведений PV и TS с внутренней энергией U:

$$-d(U + PV - ST) + SdT - VdP - dG + \sum N_i d\mu_i = 0. \tag{2.81}$$

Поскольку по определению (см. (2.33)) $G = U + PV - TS$, то окончательно получаем

$$SdT - VdP + \sum N_i d\mu_i = 0. \tag{2.82}$$

Это важное термодинамическое соотношение, широко используемое в химической термодинамике, носит название **уравнения Гиббса–Дюгема**. Это уравнение является новым характеристическим уравнением, поскольку его независимыми переменными являются интенсивные величины — температура, давление и химические потенциалы компонентов. Оно

служит отправным пунктом термодинамики равновесия в многофазной, многокомпонентной системе, и его особенно часто используют в теории растворов.

2.6. Вычисление энтропии и характеристических функций идеального газа

Уравнения второго начала термодинамики (2.12) и (2.13) записаны для изолированных, закрытых систем. Для того, чтобы распространить эти уравнения на любые системы, необходимо изолировать рассматриваемую систему, т. е. включить в нее тепловой источник. В этом случае энтропия будет складываться из изменения энтропии «рабочей» части системы (в которой происходит тот или иной процесс) и изменения энтропии теплового источника. Таким образом, мы как бы замыкаем исследуемую систему и тепловой источник на общую изолированную систему, для которой уже становится справедливым уравнение второго начала термодинамики в виде (2.12).

В связи с этим следует различать расчеты для определения значений изменения энтропии ΔS в каком-либо процессе и расчеты для определения осуществимости процесса. В первом случае речь идет о нахождении ΔS только некоторой составной части системы, а во втором случае — всегда о ΔS изолированной системы (которая лишь при отсутствии теплообмена является рабочей системой). Поскольку в выражении для энтропии фигурирует знак неравенства, очевидно, что невозможно вычислить значение ΔS в необратимом процессе. Однако это затруднение легко обойти: чтобы решить задачу расчета ΔS, достаточно представить изучаемый процесс протекающим обратимо, т. е. мысленно заменить таким сочетанием обратимых процессов, в результате которых система пришла бы в то же самое конечное состояние, что и при фактическом ее изменении. Действительно, такой прием позволяет вычислить значения ΔS, используя знак равенства в (2.12), поскольку энтропия есть функция состояния и, следовательно, не зависит от пути перехода из начального в конечное состояние.

Рассмотрим изменение энтропии, когда процесс происходит при постоянстве давления $P = \text{const}$. В этом случае из (2.12) следует, что

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{C_P dT}{T}. \tag{2.83}$$

Интегрируя в пределах от T_1 до T_2, получаем

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}. \tag{2.84}$$

Для взятия этого интеграла необходимо знать уравнение зависимости C_P от температуры во всем интервале температур от T_1 до T_2. В случае

$C_P = \text{const}$, как это имеет место в случае идеального газа, уравнение (2.84) упрощается:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{2.85}$$

Если процесс происходит при $V = \text{const}$ и $C_V = \text{const}$, то

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{2.86}$$

В изотермических условиях ($T = \text{const}$) $dU = 0$, тогда из объединенного первого и второго законов термодинамики имеем

$$TdS = PdV. \tag{2.87}$$

После интегрирования в пределах V_1, V_2

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}. \tag{2.88}$$

(Здесь использован закон Бойля – Мариотта ($P_1V_1 = P_2V_2$)).

Если независимыми переменными являются давление P и температура T, изменение энтропии в таком процессе удобнее осуществить сначала при постоянном давлении $P_1 = \text{const}$ (при этом температура меняется от T_1 до T_2), а затем при постоянной температуре $T_1 = \text{const}$ (при этом давление меняется от P_1 до P_2). Изменение энтропии по этим двум процессам отражается формулой

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}. \tag{2.89}$$

При независимых переменных — давлении и объеме, подставляя в уравнение (2.89) значения температур $T_1 = \dfrac{P_1V_1}{R}$ и $T_2 = \dfrac{P_2V_2}{R}$, а также учитывая, что $C_P - C_V = R$ и $\dfrac{C_P}{C_V} = \gamma$, получаем

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}. \tag{2.90}$$

Таким образом, мы рассмотрели некоторые уравнения, позволяющие вычислить энтропию или изменение энтропии по известным изменениям параметров системы и по известным значениям теплоемкостей.

Упомянем еще об одном случае расчета изменения энтропии в процессе смешения двух газов, имеющих разные объемы V_1 и V_2 (т. е. числа молей ν_i) и температуры T_1 и T_2 . Для этого случая необходимо определить температуру смеси после смешения газов. Это можно вычислить на основе первого закона термодинамики (баланс теплоты), по которому

$$\nu_1 C_{1_V} (\theta - T_1) = \nu_2 C_{2_V} (T_2 - \theta). \tag{2.91}$$

Вычислив температуру смеси θ, используем формулу (2.89) в виде

$$\Delta S = \nu_1 C_{1V} \ln \frac{\theta}{T_1} + \nu_2 C_{2V} \ln \frac{T_2}{\theta} + R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.92)$$

Здесь уместно упомянуть еще об одном случае расчета энтропии смешения двух одинаковых газов при одинаковой температуре и давлении. Обычное рассмотрение (см. формулу (2.92)) приводит к значению энтропии, которое недопустимо для смеси двух газов одинаковой природы и равных объемов, а именно $\Delta S = 2R \ln 2$, хотя логично было бы сказать, что для данного случая изменение энтропии должно равняться нулю — в этом состоит так называемый *парадокс Гиббса*. Сам Гиббс не смог разрешить этот парадокс и ограничился замечанием, что в случае смешения энтропия ведет себя иначе, чем энергия. Ясно, что такая позиция покорности недопустима в науке, но все попытки обойти создавшуюся трудность, по-видимому, не привели к цели.

Изотермические потенциалы идеальных газов, как функции объема и давления при постоянстве температуры ($T = \text{const}$) легко получить путем интегрирования полных дифференциалов F(2.49) и G (2.51). В результате интегрирования имеем

$$F = F(T) - RT \ln V \quad \text{и} \quad G = G(T) + RT \ln P. \quad (2.93)$$

Расчеты величины химического потенциала производят, используя определение химического потенциала (см. (2.65) и (2.66)). Поскольку $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N} i\right)_{P,\, T,\, N_{j \neq i}}$ (для многокомпонентной системы, состоящей из i-го количества составляющих данную систему веществ), а $dG = SdT + VdP$, то

$$d\mu_i = -\left(\frac{\partial S}{\partial N} i\right)_{P, N_{j \neq i}} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial N} i\right)_{T, N_{j \neq i}} dP = -s_i dT + v_i dP, \quad (2.94)$$

где s_i, v_i — удельные (мольные) величины энтропии и объема i-го компонента.

В соответствии с (2.94) имеем

$$\mu_i(T, P) = \mu^0(T_0, P_0) - \int_{T_0}^{T} s_i(T, P) dT + \int_{P_0}^{P} v_i dP, \quad (2.95)$$

(здесь под T_0 и P_0 подразумеваются температура и давление в системе в начальном состоянии).

График зависимости химического потенциала от температуры и общего давления в системе приведен на рис. 2.1 для двухфазной (жидкость – газ) равновесной системы. Поскольку энтропия и объем газа больше, чем энтропия и объем жидкого состояния, то наклон зависимости $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, N_{j \neq i}}$ для газа больше, чем для жидкости.

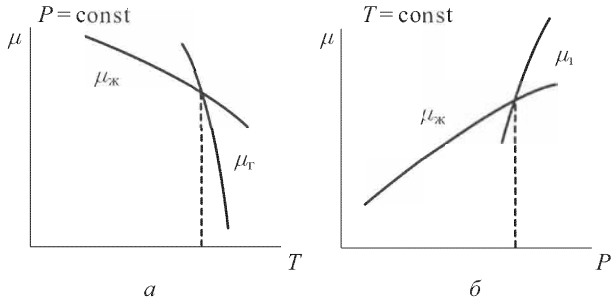


Рис. 2.1. Зависимость химического потенциала от (*а*) температуры и (*б*) давления для двухфазного состояния жидкость–газ однокомпонентной системы

При постоянстве температуры величина химического потенциала для идеального состояния (применимо уравнение состояния идеального газа $v_i = \frac{RT}{p}{}_i$) будет определяться из (2.95) в виде

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, p_i^0) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} = \mu_i^0(T, p_i^0) + RT \ln a_i, \qquad (2.96)$$

где p_i, p_i^0 — парциальные давления i-го компонента соответственно в конечном и начальном состояниях; a_i — активность данного компонента (см. разд. 2.7).

Следует особо подчеркнуть разницу между частными производными от характеристической функции по числу молей компонента при неизменных характеристических переменных и при неизменных интенсивных параметрах. Например, в случае внутренней энергии необходимо различать производные $\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V, S, N_{j\neq i}}$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{P, T, N_{j\neq i}}$. Первая из этих производных в соответствии с уравнением (2.66) — это химический потенциал i-го компонента μ_i, вторая — парциально мольная внутренняя энергия компонента i. Физический смысл этого различия удобно рассмотреть на примере однокомпонентного чистого вещества. В этом случае

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V, S} = \mu, \qquad (2.97)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{P, T} = u. \qquad (2.98)$$

Уравнение (2.98) определяет величину мольной внутренней энергии при постоянных интенсивных параметрах T и P. Уравнение (2.97) требует специального разъяснения.

Пусть термодинамическая система находится при параметрах T и P и имеет N молей данного вещества, объем V, энтропию S и внутреннюю

энергию. Добавим к этой системе dN молей этого же вещества, находящегося при тех же давлении, температуре и имеющих объем $dV = vdN$, внутреннюю энергию $dU = udN$ и энтропию $dS = sdN$. В результате такого добавления внутренняя энергия увеличится на величину dU. Одновременно изменятся и объем и энтропия системы, которые приобретут значения $V + dV$ и $S + dS$, но это противоречит условиям дифференцирования (2.97). Для того, чтобы выполнить условия (2.97), необходимо после добавления dN молей вещества вернуть объем и энтропию к прежним значениям. Изменение объема и энтропии системы при неизменном количестве вещества требует затраты работы и теплоты, что в свою очередь вызовет дополнительное изменение внутренней энергии системы $dU' = TdS - PdV$. Подставив сюда значения dS и dV с обратными знаками, получим

$$dU' = -TsdN + PvdN.$$

Для того, чтобы получить суммарное изменение внутренней энергии системы dU'', удовлетворяющее условиям (2.97), сложим dU и dU':

$$dU'' = dU + dU' = udN - TsdN + PvdN = \mu dN, \qquad (2.99)$$

где $\mu = u - Ts + Pv$.

Уравнение (2.99) тождественно уравнению (2.97) и раскрывает его физический смысл. Он состоит в том, что при добавлении к системе некоторого количества вещества с сохранением в неизменном состоянии его характеристических переменных, все характеристические функции (за исключением функции Гиббса, поскольку для нее характеристические и интенсивные параметры суть одно и то же) изменяются не только за счет собственно изменения количества вещества, но и за счет того, что поддержание неизменными характеристических параметров требует дополнительных энергетических воздействий на систему.

2.7. Уравнения Максвелла

Чрезвычайно важным инструментом термодинамики являются уравнения, впервые сформулированные Максвеллом. Эти уравнения широко будут использованы в дальнейшем.

Напомним, что если дифференциал какой-либо функции $dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$ (1.11) является полным дифференциалом, то для этой функции справедливо соотношение (1.13), т. е.

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Сравнение уравнения для внутренней энергии (как характеристической функции) (2.45) $dU = TdS - PdV$ с (1.11) показывает, что в этом соотношении $V = T$, $N = -P$, $x = S$ и $y = V$. С учетом этого обстоятельства получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \qquad (2.100)$$

Сопоставляя уравнение (2.47) $dH = TdS + VdP$ с (1.11), видим, что $M = T$, $N = V$, $x = S$ и $y = P$. Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \tag{2.101}$$

Из сравнения $dF = SdT - PdV$ с (1.11) следует, что $M = -P$, $N = -S$, $x = V$ и $y = T$. В результате

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{2.102}$$

И, наконец, сравнивая (2.51) $dG = -SdT + VdP$ с (1.11), находим, что $M = V$, $N = -S$, $x = P$ и $y = T$. В этом случае

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \tag{2.103}$$

Все эти соотношения могут быть записаны и в «перевернутом» виде.

Если термодинамическая система помимо работы расширения совершает и другие виды работ (сложная система), то уравнения Максвелла формулируются точно так же, как и для простых систем, с той лишь разницей, что на частные производные, фигурирующие в (2.100)–(2.103) накладываются дополнительные условия. Например, для системы, в которой возможно протекание химических реакций, объединенный первый и второй закон термодинамики запишется в виде (2.80)

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i.$$

С помощью метода, изложенного выше, при $N_i = \text{const}$, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N_i}. \tag{2.104}$$

Аналогичным образом можно получить соотношения Максвелла и для других характеристических функций.

2.8. Летучесть. Активность

Практическое использование термодинамических уравнений состояния связано с большими трудностями в вычислениях. Например, изменение энергии Гиббса при изотермическом процессе в соответствии с уравнением (2.93) должно быть равно $\int_{P_1}^{P_2} VdP$. Но для отыскания этого интеграла необходимо подставить в подынтегральное выражение зависимость V

от P. Для идеального газа задача решается довольно просто в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона. Для этого случая имеем

$$\Delta G(T) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \tag{2.105}$$

Совершенно иначе обстоит дело с реальным газом, для которого уравнение состояния гораздо сложнее, и под знаком интеграла $\int VdP$ будет стоять значительно более сложная функция.

Однако для термодинамики полезнее подчеркнуть не различие в уравнениях состояния, а общность задач, решаемых уравнениями типа (2.93). Наиболее хороший способ подчеркнуть эту общность состоит в том, чтобы придать этим уравнениям такую математическую форму (с другим, конечно, содержанием), какую имеет уравнение (2.105).

Льюис (1901 г.) принял за образец подкупающе простое уравнение (2.104) для функции Гиббса (или то же самое для химического потенциала) идеального газа и предложил ввести некоторую функцию $f(P)$, названную *летучестью* (по-английски fugacity). Летучесть (или, как ее иногда называют, *фугитивность*), можно определить как давление, которое должна производить данная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Это как бы исправленное давление. Летучесть характеризует отклонение реального газа от идеального состояния. С приближением реального газа к идеальному состоянию летучесть f по величине приближается к давлению P , так, что при всех давлениях обе величины становятся равными, т. е.

$$\lim_{P \to 0} \frac{f}{P} = 1. \tag{2.106}$$

Из (2.106) видно, что летучесть и давление имеют одинаковые единицы измерения. Отношение летучести к давлению называют *коэффициентом летучести* γ:

$$\gamma = \frac{f}{P}. \tag{2.107}$$

Коэффициенты летучести как функции давления и температуры для многих веществ приводятся в физико-химических справочниках. Летучесть была введена в термодинамическую практику в первую очередь для вычисления химических потенциалов газов. Но применение летучести этим не ограничивается. Летучестью можно пользоваться и тогда, когда чистое вещество находится в жидкой или твердой фазе. Вещество в состоянии насыщенного пара находится в равновесии с этим веществом в жидкой или твердой фазе. Тогда при равновесии летучесть вещества в газовой форме равна летучести вещества в жидкой или твердой фазе. Таким образом, стандартные части химического потенциала вещества, находящегося в разных фазовых состояниях, могут быть отсчитаны *от одного и того же стандартного состояния*.

Наряду с летучестью для анализа поведения растворов и особенно для анализа фазовых равновесий в растворах используется еще одна величина,

называемая *активностью* компонента раствора. Ее определение близко к определению летучести, и аналитически она формулируется так:

$$\ln a_i(P, T, x_1, x_2, \ldots) = \frac{\mu_i(P, T, x_1, x_2, \ldots) - \mu_i^{\text{ст}}}{RT}, \qquad (2.108)$$

где a_i — активность i-го компонента; $\mu_i^{\text{ст}}$ — химический потенциал этого компонента в состоянии, принимаемом за стандартное.

Выбор стандартного состояния диктуется соображениями удобства. Для конденсированной системы как правило выбирают в качестве стандартного состояния состояние чистого вещества (в жидкой или твердой фазе), находящегося под давлением в одну атмосферу (не под давлением насыщенного пара этого вещества!) и при данной температуре T.

Неодинаковые наименования (летучесть, активность) лишь напоминают о различии стандартных состояний. При вычислении летучести стандартным является состояние идеализированного газа при давлении в одну атмосферу, в то время как при вычислении активности таковым является состояние чистой жидкости (чистого кристалла) при общем давлении в одну атмосферу.

ГЛАВА 3

ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

К концу XIX века вопросы расчетов химического равновесия стали приобретать важное практическое значение. Достаточно напомнить только о проблеме связанного азота, которая возникла в связи с интегрированием уравнения зависимости константы химического равновесия от температуры. Дело в том, что значение константы равновесия невозможно вычислить только на основании термических данных. Приходится осуществлять равновесие при одной температуре, исследовать его, вычислять значение константы равновесия для этой температуры и находить далее значение константы интегрирования. Другими словами, для вычисления константы равновесия надо предварительно осуществить само равновесие. Только после такой процедуры можно определить константу равновесия при любой другой температуре.

Ле Шателье поставил задачу определения константы равновесия без проведения предварительного эксперимента. Однако решить такую задачу в рамках первого и второго законов термодинамики невозможно. Если эта задача вообще решаема, то должен существовать метод определения энтропии без осуществления равновесия.

Томсен в 1852 г. и Бертело в 1869 г. сделали попытку решить поставленную проблему. Обоих исследователей интересовал критерий, которому должны подчиняться самопроизвольно протекающие химические реакции. По Томсену и Бертело на языке современной термодинамики таким критерием является изменение энтальпии при реакции, которое при постоянных давлении и температуре должно быть отрицательным, т. е.

$$(\Delta H)_{P,\,T} < 0. \tag{3.1}$$

Однако это неравенство может быть эквивалентным неравенству $(\Delta G)_{P,\,T} \leqslant 0$ только в том случае, если изменение энтропии при реакции равно нулю. Но поскольку ΔS в общем случае не равно нулю, то неравенство (3.1) не может быть справедливым во всех случаях. Однако при низких температурах, приближающихся к абсолютному нулю, принцип Бертело–Томсена полностью справедлив.

Выполнение этого принципа при низких температурах навело Нернста на мысль о том, что ΔG и ΔH не только равны друг другу при абсолютном нуле, но и зависимости $\Delta G(T)$ и $\Delta H(T)$ имеют общую касательную при этой температуре.

Продифференцируем уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P - \Delta S - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P. \tag{3.2}$$

Но

$$T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P. \tag{3.3}$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P - \Delta S - \Delta C_P. \tag{3.4}$$

По предположению Нернста (оно не следует из обоих законов термодинамики):

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P, \tag{3.5}$$

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = 0, \tag{3.6}$$

поскольку и квантовая теория, и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что величина C_P превращается в нуль при абсолютном нуле.

Уравнения (3.5) и (3.6) являются математической записью **третьего закона термодинамики**. Часто (3.6) связывают с постулатом Планка, по которому «*энтропия правильно образованного кристалла при абсолютном нуле равна нулю*», т. е. $S_0 = 0$.

Трудность использования этого закона состоит главным образом в том, что конденсированная фаза должна быть чистой и строго равновесной, т. е. в состоянии с минимальной энергией. Если произошло какое-либо нарушение фазы, например нарушение идеальности решетки или внедрение посторонних атомов в кристаллическую решетку, то система перейдет в состояние неполного равновесия, и ее энтропия даже при $T \to 0$ будет больше нуля. Это так называемая *остаточная энтропия*. Остаточная энтропия в смешанных кристаллах, состоящих из двух изотопов какого-либо элемента, возникает потому, что атомы занимают узлы кристаллической решетки более хаотично, а не так, чтобы достигалось состояние с минимальной энергией. Так, при соотношении изотопов 1 : 1 остаточная энтропия смешанных кристаллов составляет примерно 5,8 Дж/моль.

Таким образом, эти фазы не находятся в состоянии внутреннего термодинамического равновесия, их состояние не определено полностью температурой, давлением, числом и природой компонентов. Система в этих состояниях может принимать бесконечно большое число конфигураций, а, значит, энтропия всех таких конфигураций не может быть одной и той же. Поэтому подобные системы не могут изучаться термодинамическими методами. Подобные смешанные кристаллы не представляют собой нарушения третьего закона термодинамики, просто к таким системам нельзя применять термодинамику равновесного состояния.

Уравнение (3.2) можно использовать не только для химических реакций, но и для других процессов. В частности, изменение энтропии при

изотермическом сжатии или расширении фазы должно стремиться к нулю, следовательно,

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{3.7}$$

Отсюда, используя соотношения Максвелла, находим, что

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0. \tag{3.8}$$

Таким образом, температурный коэффициент давления при температурах, приближающихся к нулю, также стремится к нулю.

Постулат Планка используют для вычисления абсолютных значений энтропии (абсолютных энтропий). Для вычисления абсолютной энтропии необходимо знание теплоемкости, определенной до возможно более низких температур. Так как теплоемкости при 0 К не известны ни для одного из веществ, то эти величины находят экстраполяцией уравнения Дебая с помощью эмпирических приемов.

Если значения теплоемкости вещества в различных фазовых модификациях определены вплоть до 0 К, то для вычисления абсолютной энтропии воспользуемся уже известной формулой, записав ее в виде

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T}dT. \tag{3.9}$$

Тогда, учитывая все полиморфные и фазовые превращения вплоть до необходимой температуры T, запишем выражение для расчета абсолютной энтропии:

$$S_T = \int_0^{T_\alpha} \frac{C_P^\alpha}{T}dT + \frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T_{\alpha\to\beta}} + \int_{T_{\alpha\to\beta}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P^\beta}{T}dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \\ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P^{\text{ж}}}{\text{T}}dT + \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{\text{T}} \frac{C_P^{\text{газ}}}{\text{T}}dT. \tag{3.10}$$

Первый член этого уравнения равен энтропии кристаллического вещества при температуре его перехода из одной кристаллической модификации в другую; второй член соответствует изменению энтропии при фазовом превращении; третий — приращению энтропии при нагревании вещества от температуры перехода $T_{\alpha\to\beta}$ до температуры плавления и т. д. Если вещество имеет всего лишь одну кристаллическую модификацию, то первые три члена уравнения заменяются интегралом, соответствующим энтропии твердого вещества при температуре плавления. Поскольку для большинства

веществ значения теплоемкости известны при температурах выше 5 – 10 К, то значение первого интеграла рассчитывают либо графической экстраполяцией, либо с помощью специально разработанных методов.

Общих математических соотношений между C_P и T не найдено, и интегралы, входящие в уравнение (3.10) определяют по графикам $\frac{C_P}{T} = f(T)$ или $C_P = f(\ln T)$ (рис. 3.1).

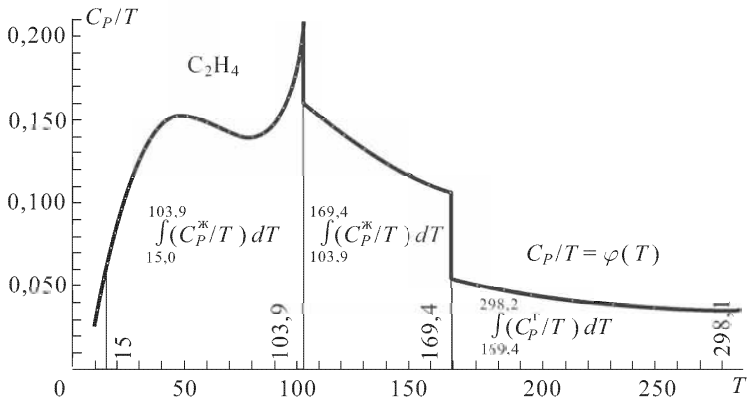


Рис. 3.1. Графический метод расчета энтропии

Расчет энтропии значительно упрощается благодаря наличию таблиц значений S^0_{298}, найденных или из термохимических величин, или на основе статистических методов, а также с помощью приближенных методов расчета и различных косвенных методов. Сводки стандартных величин энтропии различных веществ приводятся в любых справочниках по термодинамике.

ГЛАВА 4

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В настоящей главе не будет введено никаких новых принципов. Здесь мы будем иметь дело лишь с наиболее важными применениями термодинамики в физической химии, а именно с изучением химического равновесия между различными фазами однокомпонентной системы.

4.1. Фазовое равновесие

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*. *Фазой* называют совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отделенной от других частей системы поверхностью раздела. Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными* фазами. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется *гетерогенным* или *фазовым равновесием*.

В 1875 г. Гиббс в своей знаменитой статье «О равновесии гетерогенных веществ», исходя из первого и второго законов термодинамики, дает наиболее общую формулировку условий равновесия для гетерогенных систем. Одно из наиболее красивых следствий условий равновесия в формулировке Гиббса — это правило фаз.

4.2. Правило фаз Гиббса

Теорема. *Число степеней свободы f равновесного состояния системы, состоящей из «c» различных компонентов в разных фазах r, дается выражением*

$$f = c - r + 2. \tag{4.1}$$

Под числом степеней свободы подразумевается число внутренних переменных, которые могут произвольно меняться при заданных условиях равновесия.

Доказательство. Внутренние условия равновесия для данной фазы, состоящей из c компонентов, определяются концентрациями компонентов. Это означает, что имеется $(c-1)$ внутренних переменных, описывающих состав фазы. Кроме этих переменных, имеются еще переменные P и T, одинаковые для всех фаз. Таким образом, для r фаз число переменных составит $(c-1)r+2$. Химические потенциалы μ_i^k $(k = 1, 2, \ldots, r,\ i = 1, 2, \ldots, c)$, как интенсивные величины определяются только этими внутренними переменными. Поскольку условия равновесия, определяемые

равенством химических потенциалов любого компонента в разных фазах, состоят из $(r-1)c$ уравнений, то число свободных параметров, которые могут меняться в равновесном состоянии, будет равно

$$f = (c-1)r + 2 - (r-1)c = c - r + 2. \tag{4.2}$$

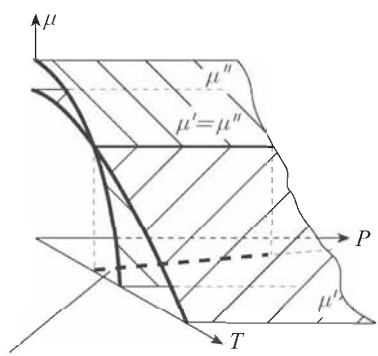
Уравнение (4.2) носит название **правила фаз Гиббса**.

Рассмотрим равновесие между двумя фазами однокомпонентной системы, состоящей, скажем, из жидкости и ее насыщенного пара (насыщенным паром называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью). В случае равновесия в любой точке системы должно соблюдаться постоянство химического потенциала (см. уравнение (2.71)), т. е. химический потенциал μ должен быть одинаковым для пара и для жидкости:

$$\mu^{\text{п}} = \mu^{\text{ж}}. \tag{4.3}$$

Соотношение (4.3) представляет собой условие фазового равновесия. В пространстве переменных P, T и μ линия пересечения поверхностей $\mu = \mu_1$ и $\mu = \mu_2$ представляет линию сосуществования двух фаз. При переходе через эту линию происходит *фазовое превращение*. Всегда реализуется фаза с меньшим значением химического потенциала, поскольку она более устойчива. Порядок фазового перехода определяется порядком контакта между поверхностями $\mu = \mu_1$ и $\mu = \mu_2$. На рис. 4.1 представлен фазовый переход *первого рода*.

(Классификация фазовых переходов впервые была предложена Эренфестом. Его идея о порядке фазового перехода основывается на разложении величины изменения химического потенциала $\Delta\mu(T+dT,\ P+dP)$ в ряд Тейлора по степеням dT и dP. Если члены первого порядка отличны от нуля, то это характеризует переход первого рода. Если же члены первого порядка обращаются в нуль вдоль кривой равновесия, а члены второго порядка отличны от нуля, то говорят о переходе *второго рода*).



Кривая сосуществования двух фаз в плоскости $P-T$

Рис. 4.1. Фазовый переход первого рода

Поскольку химический потенциал представляет собой некоторую функцию давления P и температуры T, то из равенства химических потенциалов вещества в разных фазах следует, что каждой температуре соответствует определенное давление насыщенного пара. Зависимость давления насыщенного пара от температуры (в координатах $P-T$) должна представлять собой линию пересечения поверхностей $\mu^{\text{п}}(P,\ T)$ и $\mu^{\text{ж}}(P,\ T)$, оканчивающейся критической точкой (рис. 4.2).

Таким образом, чтобы данная двухфазная система находилась в состоянии равновесия при изменении какого-либо одного из параметров (P или T), необходимо изменить одновременно и другой параметр (T или P).

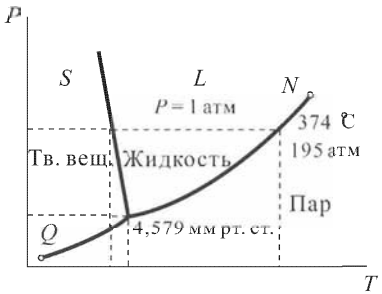


Рис. 4.2. Диаграмма состояния воды

Чтобы получить связь между P и T, рассмотрим два близких равновесных состояния (T, P) и ($T + dT$, $P + dP$). Для них имеем, соответственно,

$$\mu^{\text{п}} + d\mu^{\text{п}} = \mu^{\text{ж}} + d\mu^{\text{ж}}. \qquad (4.4)$$

Таким образом, для того, чтобы система находилась в равновесии, необходимо потребовать, чтобы и

$$d\mu^{\text{п}} = d\mu^{\text{ж}}. \qquad (4.5)$$

Подставляя в (4.5) выражения химического потенциала (2.94), получим

$$-s^{\text{ж}}dT + v^{\text{ж}}dP = -s^{\text{п}}dT + v^{\text{п}}dP. \qquad (4.6)$$

Собирая в левую часть полные дифференциалы давления и температуры, получим окончательно следующее уравнение:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{\text{п}} - s^{\text{ж}}}{v^{\text{п}} - v^{\text{ж}}} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \qquad (4.7)$$

Это **уравнение Клапейрона – Клаузиуса**. Оно является точным и применимо к любому фазовому переходу, т. е. не только к переходу жидкость – пар, но и, например, к переходу твердое тело – жидкость, твердое тело – пар. Более того, это уравнение применимо также в тех случаях, когда в термодинамической системе реализуется фазовый переход, совершающий не работу расширения, а работу какого-либо другого вида, т. е. в системе, в которой обобщенными параметрами являются не объем и давление. Например, для термодинамической системы «магнетик в магнитном поле» обобщенными параметрами являются напряженность магнитного поля и намагниченность вещества.

(Заметим, что уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно получить чисто формально, используя соотношения Максвелла (см. уравнение (2.101)).

Чтобы выразить правую часть (4.7) через измеряемые величины, напомним, что процесс фазового перехода осуществляется при постоянных давлении и температуре, а потому в этом уравнении $\Delta s = \dfrac{\delta Q}{T}$, где Q — количество тепла при переходе из одной фазы в другую, а это не что иное, как теплота испарения (в данном случае или в общем — теплота фазового перехода), т. е.

$$\delta Q = h^{\text{п}} - h^{\text{ж}} = \Delta h^{\text{п}}. \qquad (4.8)$$

Мы получаем, таким образом, соотношение для процессов испарения:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{п}}}{T\Delta v}, \tag{4.9}$$

где T, P — параметры равновесного фазового превращения; $\Delta h^{\text{п}}$ — мольная теплота фазового превращения и Δv — мольное изменение объема при данном превращении.

При практическом применении уравнения (4.9) часто пользуются следующими приближениями: для процессов испарения и возгонки полагают, что $v^{\text{п}} \gg v^{\text{ж}}$ или $v^{\text{тв}}$, считается, что $v^{\text{п}} \approx RT/P$, т. е. подчиняется законам идеального газа и $\Delta h^{\text{п}} = \text{const}$ (здесь и далее речь пойдет о процессе испарения или возгонки). В этих приближениях $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{п}}}{Tv^{\text{п}}} = \frac{\Delta h^{\text{п}}}{RT^2}P$, и, разделяя переменные, имеем

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta h^{\text{п}}}{RT^2}dT \quad \text{или} \quad \frac{d\ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h^{\text{п}}}{R}. \tag{4.10}$$

Как видно из (4.10), зависимость $\ln P$ от $1/T$ представлена прямой с тангенсом угла наклона равным $\Delta h^{\text{п}}/R$ (рис. 4.3) в широком интервале температур. Уравнение (4.10) позволяет оценить порядок величины

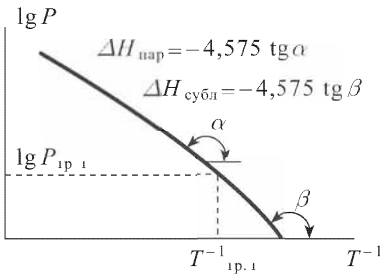


Рис. 4.3. Зависимость $\lg P$ от $1/T$ для процессов возгонки и испарения

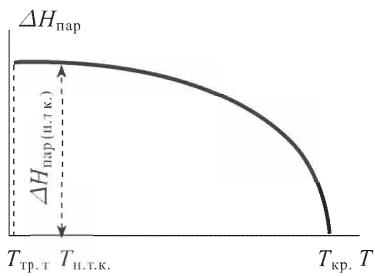


Рис. 4.4. Зависимость теплоты парообразования от температуры

давления пара практически при любой температуре. Интегрирование (4.10) в пределах от давления P_1 до P_2 и соответствующим этим давлениям T_1 и T_2 дает уравнение Клапейрона – Клаузиуса в интегральной форме:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta h^{\text{п}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \tag{4.11}$$

Однако отметим, что кажущееся постоянство $\Delta h^{\text{п}}$ является следствием того, что уменьшение $\Delta h^{\text{п}}$ с ростом температуры примерно компенсируется пренебрежением объемом жидкой фазы.

Температурная зависимость теплоты парообразования жидкости схематично представлена на рис. 4.4, из которого видно, что по мере приближения

к критическому состоянию системы условия $\Delta h = \text{const}$ и $\Delta v \approx v^{\text{п}}$ не выполняются. Поэтому применимость уравнения Клапейрона – Клаузиуса в интегральной форме (4.10) ограничена областью невысоких температур.

На первый взгляд кажется, что зависимость теплоты испарения можно найти, используя уравнение Кирхгоффа (1.45). Однако оно для рассматриваемой зависимости, строго говоря, непригодно, поскольку физические превращения в отличие от химических реакций не могут происходить при разных температурах и неизменном давлении, что и отражено в уравнении Кирхгоффа.

Расчет давления насыщенного пара для процесса плавления (затвердевания) возможен только с использованием дифференциальной формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса (4.9), в котором теплота парообразования $\Delta h^{\text{п}}$ должна быть заменена мольной теплотой плавления (затвердевания) $\Delta h^{\text{пл}}$, а $\Delta v = v^{\text{ж}}(T) - v^{\text{тв}}(T)$.

Поскольку температурные зависимости мольных объемов твердой и жидкой фаз в общем случае неизвестны (или сложны, так же как и температурная зависимость теплоты плавления), то провести интегрирование уравнения (4.9) не удается. В связи с этим часто используют приближенное уравнение

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{v^{\text{ж}}(T) - v^{\text{тв}}(T)}. \tag{4.12}$$

Если в равновесии находятся не две, а три фазы одного и того же вещества, то мы получаем следующее условие:

$$\mu^1 = \mu^2 = \mu^3.$$

(Здесь верхние индексы 1, 2, 3 означают разные фазы данного вещества). Поскольку химический потенциал в каждой из фаз определяется только двумя независимыми переменными P и T, решение (равновесие) этого уравнения может существовать лишь в некоторой изолированной точке T, P — *тройной точке*. Известным примером является тройная точка воды при $P = 4,58$ мм рт. ст. и $T = 0,01\,^\circ\text{C}$, в которой сосуществуют твердая, жидкая и парообразная фазы.

Проанализируем наклон зависимостей dP/dT вблизи тройной точки, рассматривая уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

1. *Испарение*. В этом процессе $\Delta h^{\text{п}} > 0$, $v^{\text{п}} \gg v^{\text{ж}}$, т. е. $\Delta v > 0$, $T > 0$, следовательно $dP/dT > 0$, т. е. давление насыщенного пара с ростом температуры на основании (4.9) будет увеличиваться.

2. *Возгонка* (*сублимация*). Для этого процесса $\Delta h^{\text{возг}} > 0$, $v^{\text{п}} > v^{\text{тв}}$, т. е. $\Delta v > 0$ и $\mathrm{T} > 0$. Теплоту возгонки можно представить в виде двух последовательных процессов — плавления твердой фазы и испарения жидкой. Тогда $\Delta h^{\text{возг}} = \Delta h^{\text{пл}} + \Delta h^{\text{исп}}$. Поскольку и процесс испарения, и процесс плавления требуют подвода тепла, т. е. положительны, то $\Delta h^{\text{возг}} > \Delta h^{\text{исп}}$, а, значит $(dP/dT)^{\text{возг}} > (dP/dT)^{\text{исп}}$. Зависимость давления насыщенного пара от температуры в процессе возгонки имеет больший наклон, чем таковая для процесса испарения.

3. *Плавление* (*затвердевание*). Для процесса плавления чаще всего рассматривают зависимость

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(v^{\text{ж}} - v^{\text{тв}})}{\Delta h^{\text{пл}}}.$$

В этом процессе $\Delta h^{\text{пл}} > 0$, T>0, но $v^{\text{ж}} - v^{\text{тв}} > 0$ не для всех веществ. Для абсолютного большинства веществ это неравенство верно, но для воды, галлия, висмута и некоторых сортов чугуна Δv отрицательна. Поэтому для названных веществ наклон зависимости $\Delta T/\Delta P$ отрицательный. Для всех остальных веществ он положителен.

Для ряда практических приложений большой интерес представляет анализ случаев, когда на каждую из сосуществующих фаз действуют разные давления. Одним из примеров подобной ситуации является фазовое равновесие *искривленной поверхности* раздела фаз. Особенность рассматриваемого случая состоит в том, что уравнение Клапейрона – Клаузиуса должно связывать между собой производные dP_1/dT и dP_2/dT, где P_1 и P_2 — различные давления в сосуществующих фазах.

Полные дифференциалы химического потенциала данного вещества в обеих фазах запишем в виде

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_T dP_1, \tag{4.13}$$

$$d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2}\right)_T dP_2. \tag{4.14}$$

Поделив оба эти уравнения на dT и учитывая, что $d\mu/dP = v$, $d\mu/dT = -s$ и обе фазы находятся в равновесии, т. е. $d\mu_1 = d\mu_2$, получим следующее уравнение

$$v_2 \frac{dP_2}{dT} - v_1 \frac{dP_1}{dT} = s_1 - s_2 = \frac{\Delta h}{T}. \tag{4.15}$$

Если температура фаз поддерживается постоянной, а давление на одну из фаз возрастает, то уравнение (4.15) может быть представлено в виде

$$v_2 \frac{dP_2}{dP_1} - v_1 = \frac{\Delta h}{T} \frac{dT}{dP_1}, \tag{4.16}$$

поскольку очевидно, что $\dfrac{dP_2}{dT} = \left(\dfrac{dP_2}{dP_1}\right)\left(\dfrac{dP_1}{dT}\right)$. При постоянстве температуры ($dT = 0$) из (4.16) следует, что

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial P_1}\right)_T = v_1 v_2. \tag{4.17}$$

Это важное соотношение называют **уравнением Пойнтинга**. Оно показывает, что при возрастании давления в одной из фаз, находящейся в равновесии с другой фазой, давление в первой фазе увеличивается настолько, насколько ее удельный (мольный) объем меньше объема первой фазы.

4.3. Химическое равновесие

В конце XVIII в. было выяснено, что большая часть химических реакций сопровождается поглощением или выделением тепла. Были открыты законы термохимии и химического сродства. В 1864–1867 гг. норвежские ученые Гульдберг и Вааге приняли, что в химии, как и в механике, наиболее естественным методом будет определение сил в их равновесном состоянии. В соответствии с этим, исследуя неполные превращения вида $A+B=A'+B'$, они посчитали, что силы, действующие между исходными веществами, вызывающие образование конечных продуктов, выражаются произведением $K'p'q'$ (где p' и q' — «действующие массы» исходных веществ, а коэффициент пропорциональности K' представляет собой «коэффициент сродства»). Аналогично выражается сила и для обратной реакции; при равновесии силы равны $Kpq = K'p'q'$. Так был открыт **закон действия масс (действующих масс)**.

Несколько позже Гиббс, а затем Гельмгольц пришли к принятому в настоящее время выводу о том, что направление реакции (химическое сродство) определяется свободной энергией ΔG или ΔF. Это дало возможность применить формальный аппарат термодинамики для расчета равновесных превращений и влияния различных параметров на выход конечного продукта химической реакции.

Рассмотрим реакцию

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} = c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D} \qquad \text{(A)}$$

(здесь a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты реакции).

При постоянных температуре T и внешнем давлении P изменение функции Гиббса (см. формулу (2.79)) для данного процесса (в интегральной форме) можно записать как

$$\Delta G = c\mu_{\mathrm{C}} + d\mu_{\mathrm{D}} - a\mu_{\mathrm{A}} - b\mu_{\mathrm{B}}. \qquad (4.18)$$

Это уравнение справедливо для любой системы: как гомогенной, так и гетерогенной. Подставив в (4.18) выражение для химического потенциала каждого из компонентов реакции (см. уравнение (2.96))

$$\mu_i(T,\,P) = \mu_i^0(T,\,p_i^0) + RT\ln\frac{p_i}{p_i^0} = \mu_i^0(T,\,p_i^0) + RT\ln a_i,$$

можем теперь записать выражение функции Гиббса для данной реакции в виде

$$\Delta G = c(\mu_{\mathrm{C}}^0 + RT\ln a_{\mathrm{C}}) + d(\mu_{\mathrm{D}}^0 + RT\ln a_{\mathrm{D}}) - \\ - a(\mu_{\mathrm{A}}^0 + RT\ln a_{\mathrm{A}}) - b(\mu_{\mathrm{B}}^0 + RT\ln a_{\mathrm{B}}). \qquad (4.19)$$

Выделим стандартные части химического потенциала μ_i^0 в качестве отдельного слагаемого, поделив обе части уравнения на RT:

$$\frac{c\mu_{\mathrm{C}}^0 + d\mu_{\mathrm{D}}^0 - a\mu_{\mathrm{A}}^0 - b\mu_{\mathrm{B}}^0}{RT} + \ln\frac{a_{\mathrm{C}}^c a_{\mathrm{D}}^d}{a_{\mathrm{A}}^a a_{\mathrm{B}}^b} - \frac{\Delta G}{RT}. \qquad (4.20)$$

В первом слагаемом уравнения (4.20) числитель представляет собой величину стандартной части свободной энергии Гиббса $\Delta G^0(T,\ P)$, поэтому перепишем уравнение (4.20) в виде

$$\ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{\Delta G - \Delta G^0}{RT}. \tag{4.21}$$

Но при равновесии $\Delta G = 0$. Теперь можно написать, что

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \left(\frac{a_{\mathrm{C}}^c a_{\mathrm{D}}^d}{a_{\mathrm{A}}^a a_{\mathrm{B}}^b}\right)_{\text{равн}} = K_a(T, P_{\text{станд}}), \tag{4.22}$$

где $P_{\text{станд}}$ — давление в системе, выбранное в качестве стандартного; в дальнейшем нижние индексы «станд» и «равн» опускаем.

Величина K_a, характеризующая устойчивое равновесие системы, возникающее в результате обратимой химической реакции (A), является *термодинамической константой равновесия*. Так как активности компонентов — отвлеченные числа, то и константа равновесия безразмерная величина. Уравнение (4.22) также называют **законом действия масс**.

В общем случае, т. е. когда $\Delta G \neq 0$ выражение (4.21) запишем как

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_{\mathrm{C}}^c a_{\mathrm{D}}^d}{a_{\mathrm{A}}^a a_{\mathrm{B}}^b}. \tag{4.23}$$

Здесь под знаком логарифма во втором слагаемом стоит отношение произведения активностей компонентов реакции, соответствующих *любому моменту реакции*, в частности и исходному состоянию системы. Это соотношение носит название *уравнения изотермы химической реакции Вант-Гоффа* или *уравнения химического сродства*. Действительно, если второе слагаемое уравнения по абсолютной величине меньше первого, то $\Delta G < 0$, что означает эволюцию системы при данной температуре и давлении в сторону равновесия (см. (2.35)), т. е. реакция (A) протекает самопроизвольно в сторону образования конечных продуктов. В случае равенства обоих слагаемых система находится в равновесии. При всяком достаточно малом воздействии (например, изменении внешнего давления или добавлении инертного вещества, не вступающего в реакцию, но изменяющего соотношение между реагирующими компонентами и др.) система сама возвращается в состояние равновесия после прекращения воздействия на нее.

Уравнение (4.23) является одним из наиболее важных в химической термодинамике. Из него видно, что химическое сродство изменяется в зависимости от исходных концентраций (активностей) компонентов, температуры и давления. Но если $\Delta G = \Delta G(T,\ P,\ N_{\mathrm{A}},\ N_{\mathrm{B}},\ N_{\mathrm{C}} \ldots)$, то поскольку выбор стандартного состояния уже фиксирует величину давления, выбранного в качестве стандартного, а также агрегатное состояние реагентов, то величина ΔG^0 зависит только от температуры. Иначе говоря, для рассматриваемой температуры любым значениям ΔG отвечает единственное значение ΔG^0. Из этого следует, что числовое значение константы равновесия K_a

для данной реакции при заданной температуре зависит только от выбора стандартного состояния. (В качестве стандартного состояния выбирают давление, равное единице; но от того, равна ли эта единица давления, например, одной атмосфере или одному миллиметру ртутного столба, зависит значение величины ΔG^0, а следовательно, и численное значение константы равновесия K_a). Добавим, что стандартное состояние вовсе не должно быть обязательно одинаковым для всех участников реакции.

Для того, чтобы иметь возможность сравнивать химическое сродство различных веществ, конкретизируем понятие стандартного химического сродства. В простых системах под стандартным состоянием принималось состояние, характеризуемое температурой системы 298 К и давлением 1 атм. ($1,01325 \cdot 10^5$ Па). Теперь необходимо добавить дополнительные условия стандартизации. Из (4.23) следует, что $\Delta G(T) = -RT \ln K_a$ только при условии, что второй член этого уравнения равен нулю. Это возможно только в том случае, когда числитель и знаменатель под знаком логарифма второго слагаемого равны друг другу. Это условие необходимо, но недостаточно. Необходимо потребовать еще дополнительное условие, а именно: активности каждого из компонентов реакции должны быть равными единице. Таким образом, в условиях изменения состава системы *стандартным состоянием* теперь будем называть $T = 298$ К, $P = 1$ атм. и *активность каждого компонента химической реакции, равной единице*. Изменение энергии Гиббса в этих условиях будем называть *стандартным химическим сродством* и обозначать как

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln K_a. \tag{4.24}$$

Поскольку $\Delta G^0(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, то (4.24) можно записать в виде

$$R \ln K_a = -\frac{\Delta H^0}{T} + \Delta S^0, \tag{4.25}$$

позволяющем оценить роль теплоты реакции и энтропийного члена на состояние равновесия в системе. При низких температурах превалирующая роль принадлежит тепловому эффекту реакций (соблюдается принцип Бертело – Томсена), при высоких — энтропийному.

В любых термодинамических таблицах приводятся наряду с ΔH^0_{298}, S^0_{298} также и значения ΔG^0_{298}. Это позволяет рассчитать величину стандартного химического сродства любой химической реакции на основе термических данных, не осуществляя равновесие. Реакции синтеза многих веществ при стандартных условиях являются гипотетическими. Это, однако, не может служить препятствием к расчету химического сродства, поскольку функция Гиббса не зависит от пути перехода.

Изменение функции Гиббса любой химической реакции зависит от записи стехиометрического уравнения этой реакции. В стехиометрическом уравнении существенно только соотношение между коэффициентами уравнения, но не их абсолютные значения. Поэтому стехиометрическое уравнение можно умножить на любой множитель. На этот же множитель

умножится и функция Гиббса ΔG^0 в уравнении (4.22), но поскольку левая часть этого уравнения содержит экспоненту, то это означает возведение константы равновесия в степень, равную этому множителю. Например, для реакции синтеза аммиака

$$\frac{1}{2}\mathrm{N_2} + \frac{3}{2}\mathrm{H_2} = \mathrm{NH_3}.$$

Умножим стехиометрическое уравнение (записанное для одного моля конечного продукта) на 2. Тогда стехиометрическое уравнение этой реакции запишется в виде

$$\mathrm{N_2} + 3\mathrm{H_2} = 2\mathrm{NH_3}.$$

Для первого случая

$$\frac{a_{\mathrm{NH_3}}}{a_{\mathrm{N_2}}^{1/2} a_{\mathrm{H_2}}^{3/2}} = \exp\left(\frac{\mu^0_{\mathrm{NH_3}} - 1/2\mu^0_{\mathrm{N_2}} - 3/2\mu^0_{\mathrm{H_2}}}{RT}\right) = K_a^1.$$

Для второго случая

$$\frac{a^2_{\mathrm{NH_3}}}{a_{\mathrm{N_2}} a^3_{\mathrm{H_2}}} = \exp\left(\frac{2\mu^0_{\mathrm{NH_3}} - \mu^0_{\mathrm{N_2}} - 3\mu^0_{\mathrm{H_2}}}{RT}\right) = (K_a^1)^2.$$

Таким образом, прежде чем приступить к вычислению константы равновесия, необходимо написать стехиометрическое уравнение реакции и выбрать стандартные состояния для всех участников реакции.

Для газа активность равна фугитивности, т. е. $f_i = a_i$, поэтому для реакций в разреженном газе $K_a = K_f$, т. е. в константу равновесия входит фугитивность компонентов равновесной газовой смеси. Если давление в системе невелико, то $f_i = p_i$ и $K_a = K_f = K_P$, т. е. константа равновесия выражается через равновесные парциальные давления компонентов газовой реакции. Для реакции (А) (с. 58) она запишется в виде

$$K_P = \frac{p_{\mathrm{C}}^c p_{\mathrm{D}}^d}{p_{\mathrm{A}}^a p_{\mathrm{B}}^b}. \tag{4.26}$$

Константу равновесия можно представить также через равновесные концентрации, поскольку по закону Дальтона для идеальной газовой смеси парциальное давление любого компонента можно представить как $p_i = (n_i/V)RT = c_i RT$. Подставляя в (4.26) парциальные давления компонентов газовой реакции (А), получим выражение для константы равновесия, выраженной через концентрации:

$$K_{\mathrm{C}} = \frac{c_{\mathrm{C}}^c c_{\mathrm{D}}^d}{c_{\mathrm{A}}^a c_{\mathrm{B}}^b}(RT)^{\Delta n} = K_{\mathrm{c}}(RT)^{\Delta n} \tag{4.27}$$

где $\Delta n = \sum n_i^{\text{кон}} - \sum n_i^{\text{исх}}$ — изменение числа молей газообразных веществ.

Из (4.27) следует, что соотношение между K_P и K_C определяются величиной и знаком Δn. Уравнения, определяющие константы равновесия,

выраженные через парциальные давления и концентрации, абсолютно точны только при $P \to 0$, поскольку закон Дальтона, положенный в основу этих уравнений, справедлив лишь при условии $P \to 0$. Разумеется, что константы K_P и K_C не являются истинными константами равновесия, если $f_i \neq p_i$. В этом случае константа K_P зависит не только от температуры, но и от давления и от соотношения между компонентами. Так, для реакции синтеза аммиака при температуре 457 ° С K_P увеличивается примерно на 35% при возрастании давления от 1 до 300 атм.

4.4. Влияние температуры на константу химического равновесия

Продифференцируем по температуре выражение для стандартного химического сродства (4.24):

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -R \ln K_a - RT \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_P . \tag{4.28}$$

Подставляя в это выражение $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G^0}{T} - \frac{\Delta H^0}{T}$ из уравнения Гиббса – Гельмгольца (2.54) и учитывая (4.24), получим уравнение, называемое **уравнением изобары Вант-Гоффа**:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{RT^2}. \tag{4.29}$$

Поскольку K_a зависит только от температуры, то можно освободиться от частных производных, а замена ΔH^0 на ΔH вполне оправдана, так как тепловой эффект химической реакции слабо зависит от давления.

Из (4.29) видно, что константа равновесия увеличивается с ростом температуры в процессах, сопровождающихся поглощением теплоты ($\Delta H > > 0$). Если $\Delta H < 0$, то K_a увеличивается при понижении температуры. Таким образом мы термодинамически показали справедливость принципа Ле Шателье: при нагревании реакция смещается в сторону, идущую с поглощением теплоты, так как это препятствует повышению температуры в системе.

Если допустить в первом приближении, что $\Delta H = \text{const}$, то интегрируя в пределах от T_1 до T_2, получим

$$\ln \left(\frac{K_{aT_2}}{K_{aT_1}}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \tag{4.30}$$

В координатах $\ln K_a - 1/T$ график этой зависимости представляет прямую с тангенсом угла наклона равным $-\Delta H/R$. Таким образом, если известен тепловой эффект и константа равновесия при какой-либо температуре,

то с помощью (4.30) можно найти значение константы равновесия при любой другой температуре, а также определить среднее значение теплового эффекта реакции в данном температурном интервале.

В случае точных расчетов и для больших температурных интервалов необходимо учитывать зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Это можно осуществить, использовав уравнение зависимости теплового эффекта от температуры по уравнению Кирхгоффа (1.45)

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \dots,$$

где ΔH_0 — константа интегрирования уравнения Кирхгофа; она может быть определена и при абсолютном нуле, и при 298 К. Тогда константа равновесия при любой температуре Т будет записана как

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int \Delta C_P dT + \text{const} =$$
$$= -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \text{const}. \quad (4.31)$$

Для вычисления константы равновесия при любой температуре в общем случае необходимо знать:

1) зависимость теплоемкости C_P всех участников реакции от температуры;

2) одно значение ΔH;

3) величину K_a или ΔG^0 хотя бы при одной температуре.

Располагая значениями K_a или ΔG^0 при двух температурах, можно найти обе константы интегрирования: const и ΔH_0.

Для точного расчета константы равновесия (или то же самое — для расчета ΔG_T) можно воспользоваться методом предложенным Темкиным и Шварцманом. Запишем уравнение $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$ в виде

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T(M_o\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + \dots). \quad (4.32)$$

В этом уравнении функции температуры M_1, M_2 и т. д. вычислены заранее, внесены в справочные данные и выражены как

$$M_n = \frac{T_n}{n(n+1)} + \frac{298^n}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}. \quad (4.33)$$

4.5. Гомогенные реакции в жидкой фазе

Гомогенные реакции в жидкой фазе описываются в основном теми же методами, что и гомогенные реакции в газовой фазе. Здесь также приходят к закону действия масс и к уравнениям зависимости констант равновесия от температуры и давления. Поэтому можно ограничиться более кратким

рассмотрением. Существенное отличие от реакций в газовой фазе состоит в выборе переменных концентрации и стандартного состояния. Для теоретического рассмотрения наиболее целесообразно выбрать мольные доли. (В экспериментальной термодинамике в качестве переменных концентрации часто используют число молей на 1000 г растворителя (*моляльность*) и число молей на литр раствора (*молярность*). Последняя величина имеет тот недостаток, что она зависит от температуры).

Для химического потенциала i-го компонента запишем

$$\mu_i(T,\, P) = \mu_i^0(T,\, P) + RT \ln(\gamma_i x_i), \tag{4.34}$$

где величина $\gamma_i(T,\, P,\, x_1,\, \ldots,\, x_{n-1})$ — *коэффициент активности*. Обычно применяют два способа нормировки стандартного состояния.

1. В качестве стандартного состояния выбирают состояние чистого компонента сорта i

$$\mu_i^0(T,\, P) = \mu_{i0}(T,\, P). \tag{4.35}$$

2. В качестве стандартного состояния выбирают состояние чистого растворителя (индекс 1)

$$\mu_1^0(T,\, P) = \mu_{10}(T,\, P). \tag{4.36}$$

Способ 1 имеет преимущество полной симметрии по отношению к компонентам. Нормировка 2 тесно примыкает к теории газов. Ее следует использовать, если хотят сохранить формулировку закона действия масс, аналогичную теории идеальных газов.

Рассмотренный здесь выбор стандартных состояний для химических потенциалов имеет общее значение для термодинамики жидких смесей. Как легко установить, он лежит также в основе определения свободной энергии разбавления. Для твердых смешанных фаз используют в основном такой же формализм. Однако в этом случае применяют всегда нормировку 1, так что для чистого твердого тела всегда $a_i = 1$ и $\gamma_i = 1$.

4.6. Гетерогенные процессы

Закон действия масс, приведенный ранее, предполагал, что все компоненты реакции находятся в газообразном состоянии. Если же в реакции участвуют жидкие или твердые вещества, не образующие растворов друг с другом, то при данной температуре парциальные давления конденсированных участников реакции являются величинами постоянными. Поэтому эти постоянные величины можно внести в константу равновесия, которая в данном случае будет определяться только парциальными давлениями газообразных участников реакции. Например, для реакции диссоциации карбоната кальция, протекающего по уравнению

$$\mathrm{CaO(тв)} + \mathrm{CO_2(газ)} = \mathrm{CaCO_3(тв)}, \tag{4.37}$$

константа равновесия, выраженная через парциальные давления, запишется так:

$$K_P = \frac{p_{CaCO_3}}{p_{CaO} p_{CO_2}}. \tag{4.38}$$

Но так как $CaCO_3$ и CaO находятся в конденсированном состоянии, то их парциальные давления постоянны и их можно внести в константу равновесия, которая приобретет иное числовое значение, а при фиксированной температуре будет оставаться постоянной. Тогда

$$K_P^{\mathrm{I}} = K_P \frac{p_{CaO}}{p_{CaCO_3}} = p_{CO_2}^{-1}. \tag{4.39}$$

ГЛАВА 5

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ

В предыдущих разделах мы рассматривали системы, не интересуясь их внутренней структурой, и использовали понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом. Например, модель идеального газа полностью характеризуется в состоянии равновесия такими параметрами, как давление, температура, объем. Связи между этими величинами и их изменениями базируются на некоторых общих положениях, например на законе сохранения энергии. Такой метод исследования поведения системы называется термодинамическим и позволяет изучать явление без знания его внутреннего механизма. Установить же суть явления, понять связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц и подсистем он не может.

Для эффективного решения той или иной научной задачи желательно было бы рассмотрение динамических свойств отдельных частиц системы с учетом их характерных особенностей, поскольку положение и скорость всех частиц в любой момент времени дают полную и детальную информацию о системе всех частиц. Однако эта информация превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже о неосуществимости ее обработки. В самом деле, в 1 см^3 воздуха содержатся $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Это означает, что даже для записи положений и скоростей всех молекул потребовалось бы $6 \times 2,7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если бы некоторое устройство фиксировало их со скоростью 1 млн. в секунду, то потребовалось бы для их записи $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{13}$ с ≈ 6 млн. лет. Но в течение 1 с каждая молекула испытывает примерно 10^9 столкновений, и если хотя бы у одной молекулы изменить направление скорости, то через $n \cdot 10^{-9}$ с изменится направление скоростей у $2n$ других молекул, что в свою очередь приведет к изменению скоростей и положений всех молекул. Этот пример показывает, что такая форма информации непригодна для описания поведения всей системы в целом.

Таким образом, для изучения системы многих частиц информация должна иметь обобщенный характер и относиться не к отдельной частице, а к совокупности большого числа частиц. Новая форма информации требует и иного пути (метода) рассмотрения. Этот метод называется *статистическим*. Законы поведения совокупности большого числа частиц, исследуемые статистическими методами, называются статистическими закономерностями, разрабатываемыми в курсах статистической физики, статистической механики. Статистическую физику, изучающую физику тепловых явлений (thermal physics), часто называют статистической термодинамикой, хотя в термин термодинамика, как уже было показано выше, вложен совсем другой смысл.

5.1. Вероятность и энтропия

В науке и практике, когда исследуется большое разнообразие случайных событий, общий результат всегда формулируется в одном и том же виде: произошло то или иное событие или не произошло. Предсказание этих случайных событий осуществляется с помощью нахождения количественной характеристики — вероятности.

Вероятность любого макросостояния осуществляется посредством большого числа микросостояний. Если известны признаки, которыми характеризуется данное макросостояние, то можно, в принципе, перечислить все микросостояния и подсчитать их число. Число микросостояний Γ называется *термодинамической вероятностью* данного макросостояния. Это число в математическом смысле не есть вероятность (поскольку математическая вероятность всегда меньше единицы, а Γ очень большое число), но с его помощью можно найти вероятность соответствующего микросостояния системы (в связи с этим оно и получило название вероятности).

Если мысленно разбить любой объем, например идеального газа, на i ячеек, в каждой из которых находится разное число N_1, N_2, ... , N_i частиц, то термодинамическая вероятность числа микросостояний системы определяется

$$\Gamma = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_i!}, \tag{5.1}$$

где N — общее число частиц в системе, N_1, N_2, ... , N_i — число частиц в каждой ячейке 1, 2, ... , i этого объема.

Одним из главных свойств термодинамической вероятности является то, что при стремлении системы к равновесию термодинамическая вероятность увеличивается, что и послужило основанием Больцману связать ее с энтропией системы в целом. Другое важное свойство вероятности — ее мультипликативность, т. е. вероятность всей системы представляется произведением вероятностей ее подсистем ($\Gamma = \Gamma_1\Gamma_2\ldots$). Поскольку Γ обычно очень велика, удобнее работать с меньшими числами, поэтому вводится новая функция S, определяемая как натуральный логарифм термодинамической вероятности, умноженный на некоторый произвольный коэффициент пропорциональности k (смысл этого коэффициента будет приведен ниже):

$$S = k\ln\Gamma. \tag{5.2}$$

Эта функция, как было показано ранее (см.(2.8)), называется энтропией. Это определение поражает своей простотой: энтропия есть логарифм числа допустимых состояний системы. Допустимым состоянием считается такое состояние, энергия которого лежит в пределах возможного изменения энергии системы, а число частиц в данном состоянии должно равняться числу частиц, характеризующему систему. Например, состояния, при которых SiO_2 имеет кристаллическую форму, недопустимы при низких температурах, если вначале он имел стеклообразную форму; такое вещество не превратится при низких температурах в кварц в течение всей нашей жизни.

Таким образом, допустимыми состояниями можно считать такие состояния, если они не исключаются ни самим определением системы, ни выбранным временным масштабом.

Из (5.2) следует, что чем больше число допустимых состояний в данной системе, тем больше ее энтропия. Наибольшее число допустимых состояний можно наблюдать только в системах, находящихся в равновесии; значит, в равновесии энтропия максимальна. Формула (5.2) имеет фундаментальное значение, поскольку позволяет определить энтропию из данных о микроскопических состояниях системы. Если система изолирована и находится в равновесии, то основные статистические постулаты позволяют вычислить вероятность состояния системы с помощью соотношения (5.1) и решить задачу реализации различных ситуаций. В частности, можно вычислить статистические флуктуации, возникающие в любом равновесном состоянии. Поскольку Γ есть функция состояния, то и энтропия есть функция состояния.

Теперь покажем смысл коэффициента k, введенного нами произвольно. При расширении идеального газа при постоянной температуре ($T = \text{const}$) от объема v/n до объема v (где n — число микрообъемов (ячеек), на которые разбит данный объем v) изменение энтропии можно записать в виде (см. (2.88))

$$\Delta S = R \ln v - R \ln \frac{v}{n} = R \ln n. \tag{5.3}$$

Одновременно из определения термодинамической вероятности

$$\Delta S = k \ln \Gamma_2 - k \ln \Gamma_1 = k \ln \Gamma_2, \tag{5.4}$$

(если принять, что сначала весь газ находится в объеме v/n, т. е. в одной ячейке, для которой $\Gamma_1 = 1$ и $\ln \Gamma_1 = 0$). Представим, что все ячейки одинаковы по своему объему, тогда

$$\Gamma = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_i!} = \frac{N!}{[(N/n)!]^n}. \tag{5.5}$$

Это, очевидно, будет равномерное (равновесное) распределение. Тогда

$$\Delta S = k \ln \Gamma_2 = k \ln \Gamma_{\max} = k \ln N! - kn \ln [(N/n)!]. \tag{5.6}$$

Чтобы освободиться от факториалов, используем приближение Стирлинга

$$\ln N! = N \ln N - N, \tag{5.7}$$

которое легко доказывается, исходя из равенства

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N = \sum_{N=1}^{N} \ln N \Delta N, \tag{5.8}$$

(где $\Delta N = 1$; поскольку при больших N величину ΔN можно считать малой, то суммирование заменяется интегрированием $\ln N! \approx \int \ln N dN = N \ln N - N$, в результате получаем формулу (5.7))

Теперь положим, что $N = N_A (N_A$ — число Авогадро). Тогда (5.6) запишется в виде

$$\Delta S = kN_A \ln N_A - kN_A - kn\frac{N_A}{n}\ln\frac{N_A}{n} + kn\frac{N_A}{n} = \\ = kN_A\left(\ln N_A - \ln\frac{N_A}{n}\right) = kN_A \ln n. \quad (5.9)$$

Сопоставляя с (5.3) видим, что $kN_A = R$ и $k = k_B = R/N_A = 1,38 \times \times 10^{-23}$ Дж/К (постоянная Больцмана).

Рассмотрим распределение частиц, составляющих данную систему, по энергиям (распределение Больцмана). Пусть

N_1 частиц обладают энергией ε_1,

N_2 частиц обладают энергией ε_2,

. . . . . .

N_i частиц обладают энергией ε_i.

Для изолированной системы

$$N = N_1 + N_2 + \ldots + N_i = \sum N_i = \text{const}. \quad (5.10)$$

Полная энергия системы

$$U = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \ldots + N_i\varepsilon_i = \sum N_i\varepsilon_i = \text{const}. \quad (5.11)$$

Равновесию в системе отвечает максимум Γ и S (поскольку $S = k \ln \Gamma$), т. е.

$$dS = \sum dS_i = 0. \quad (5.12)$$

Используя (5.2), приближение Стирлинга и (5.10), запишем

$$S = k_B \ln \Gamma = k_B \ln N_A! - k_B \sum \ln N_i! = k_B N_A \ln N_A - k_B \sum N_i \ln N_i, \quad (5.13)$$

которое, варьируя по dN_i , приведет к выражению:

$$dS = -k_B \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0. \quad (5.14)$$

Пренебрегая единицей на фоне $\ln N_i$, окончательно получим, что

$$-\frac{1}{k_B} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0. \quad (5.15)$$

Поскольку в системе имеется хотя бы две переменные, которые не являются независимыми переменными (из полного числа N_{i-1} частиц одна является зависящей от остальных, точно так же, как и ее энергия ε), поэтому для определения рассмотрения числа частиц по энергиям воспользуемся множителями Лагранжа, умножив соответственно $\sum \varepsilon_i dN_i$ на β, а $\sum dN_i$ на λ и просуммируем с (5.15):

$$\sum (\ln N_i + \lambda + \beta\varepsilon_i) dN_i = 0, \tag{5.16}$$

где β и λ — произвольные множители, для отыскания которых необходимо воспользоваться системой уравнений

$$\begin{aligned} &\ln N_1 + \lambda + \beta\varepsilon_1 = 0,\\ &\ln N_2 + \lambda + \beta\varepsilon_2 = 0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &\ln N_i + \lambda + \beta\varepsilon_i = 0. \end{aligned}$$

При суммировании этих уравнений останутся лишь слагаемые, содержащие независимые переменные N_i и ε_i, т. е.

$$\ln N_i + \lambda + \beta\varepsilon_i = 0. \tag{5.17}$$

Или, после потенцирования,

$$N_i = e^{-\lambda} e^{-\beta\varepsilon_i}. \tag{5.18}$$

Поскольку $N_\text{A} = \sum N_i$ и $U = \sum N_i\varepsilon_i$, то

$$N_\text{A} = e^{-\lambda} \sum e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \text{и} \quad e^{-\lambda} = \frac{N_\text{A}}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}}. \tag{5.19}$$

И окончательно получаем **закон распределения Больцмана**:

$$N_i = \frac{N_\text{A}}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}} e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{N_\text{A}}{Q} e^{-\beta\varepsilon_i}, \tag{5.20}$$

описывающий распределение пространственной концентрации частиц в зависимости от их потенциальной энергии.

В законе распределения Больцмана (5.20) сомножитель $e^{-\beta\varepsilon_i}$ называется *фактором Больцмана*, а все распределение (5.20) Гиббс назвал *каноническим распределением*. Сумма больцмановских факторов $Q = \Sigma e^{-\beta\varepsilon_i}$ или просто Q, распространенная на все состояния частицы (поступательное, вращательное, колебательное состояния, электронные переходы и т. д.) называется *статистической суммой или суммой по состояниям*. По своему смыслу она представляет собой некоторую нормировочную постоянную для данной системы.

Средняя величина внутренней энергии системы, выраженная через статистическую сумму

$$U = \sum N_i \varepsilon_i = \frac{N_\text{A}}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \tag{5.21}$$

Для вычисления энтропии подставим в формулу (5.13) распределение Больцмана (5.20). В результате будем иметь

$$\begin{aligned} S &= k_\text{B} N_\text{A} \ln N_\text{A} - k_\text{B} \sum N_i \ln N_i = \\ &= k_\text{B} N_\text{A} \ln N_\text{A} - k_\text{B} \sum \frac{N_\text{A}}{Q} e^{-\beta \varepsilon_i} \ln \left(\frac{N_\text{A}}{Q} e^{-\beta \varepsilon_i} \right) = \\ &= k_\text{B} N_\text{A} \ln N_\text{A} - k_\text{B} \frac{N_\text{A}}{Q} \sum e^{-\beta \varepsilon_i} \left(\ln N_\text{A} - \ln Q - \beta \sum \varepsilon_i \right) = \\ &= k_\text{B} N_\text{A} \ln Q + k_\text{B} \beta U = R \ln Q + \frac{U}{T}. \end{aligned} \tag{5.22}$$

Здесь $U = N_A \sum \varepsilon_i = \sum N_i \varepsilon_i$.

Если взять производную от (5.22) по $d\beta$, то получим следующее выражение, позволяющее определить значение неопределенного множителя Лагранжа β:

$$\begin{gathered} \frac{dS}{d\beta} = \frac{k_\text{B} N_\text{A}}{Q} \frac{dQ}{d\beta} + k_\text{B} U + k_\text{B} \beta \frac{dU}{d\beta} = k_\text{B} \beta \frac{dU}{d\beta} \\ \text{или} \quad dS = k_\text{B} \beta dU, \end{gathered} \tag{5.23}$$

так как $\frac{dQ}{d\beta} = -\sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$, а $U = \frac{N_\text{A}}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ и $\frac{dQ}{d\beta} = -\frac{QU}{N_\text{A}}$.

Поскольку по второму закону термодинамики в изотермических условиях $dS = dU/T$, то, сопоставляя это выражение с (5.23), получаем, что $\beta = 1/k_\text{B} T$.

Теперь можно записать полученные ранее выражения через измеряемые параметры:

сумма по состояниям

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i / k_\text{B} T}; \tag{5.24}$$

распределение Больцмана

$$N_i = \frac{N_\text{A}}{Q} e^{-\varepsilon_i / k_\text{B} T}; \tag{5.25}$$

внутренняя энергия

$$U = \frac{N_\text{A}}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i / k_\text{B} T}. \tag{5.26}$$

Отметим, что выражения (5.24)–(5.26) не являются окончательными. Дело в том, что система может состоять из бесконечно большого числа

частиц, каждое стационарное состояние которых обладает определенной энергией. Однако может оказаться так, что одинаковую или почти одинаковую энергию имеют несколько состояний. В этом случае говорят о *вырождении* (иногда называют: «кратность вырождения») энергетического уровня данного состояния (g). Например, если частица имеет спин s, то проекция спина на некоторое направление в пространстве может иметь $2s + 1$ разных значений ($-s$, $-s + 1$, ... , $s - 1$, s) — в единицах $h/2\pi$. В этом случае $g = 2s + 1$.

С учетом вырожденности распределение Больцмана будет иметь вид

$$N_i = \frac{N_A}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}, \tag{5.27}$$

а сумма по состояниям

$$Q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}. \tag{5.28}$$

5.2. Сумма по состояниям и термодинамические функции

Исторически законы термодинамики были введены как чисто макроскопические постулаты задолго до появления атомной теории вещества. Полностью макроскопическое рассмотрение этих законов приводит к большому числу следствий, составляющих суть классической термодинамики. Однако теперь, не меняя общности макроскопического содержания термодинамики, ее можно существенно расширить, включив в нее статистические соотношения. Разумеется, что степень нашего понимания и возможности предсказаний поведения тех или иных систем существенно возрастут, если мы соединим статистический подход с знанием микроскопических свойств атомов и молекул. Такой подход составляет суть **статистической термодинамики**.

Основные статистические соотношения необходимо связать с термодинамическими функциями для того, чтобы наполнить их микроскопическим содержанием.

Подставим значение энтропии из формулы (5.22), предварительно выразив $\beta = 1/k_B T$, в выражение для функции Гельмгольца $F = U - TS$ (см. формулу (2.28)). В результате получим

$$F = U - T(R \ln Q + \frac{U}{T}) = -RT \ln Q, \tag{5.29}$$

(здесь учтено, что $k_B N_A = R$). Дифференцируя (5.29) по T, получим следующий результат:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -R \ln Q - RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V. \tag{5.30}$$

Объединяя (5.29) с (5.30), получим формулу связи внутренней энергии и энтальпии системы с суммой по состояниям

$$U = F + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V, \tag{5.31}$$

$$H = U + PV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T V = \\ = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T, \tag{5.32}$$

поскольку

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T. \tag{5.33}$$

Функция Гиббса, выраженная через статистическую сумму (статсумму) будет иметь вид

$$G = F + PV = -RT \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{5.34}$$

Уравнение для теплоемкости запишется так:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V, \tag{5.35}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_V + R = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V + R. \tag{5.36}$$

И, наконец, подставляя выражение для внутренней энергии из формулы (5.31) в выражение для энтропии (5.22), получим соотношение статсуммы с энтропией системы:

$$S = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V. \tag{5.37}$$

Для расчета статистической суммы Q требуется знать энергетический спектр молекулы (т. е. уровни энергии ε_i) и степень вырождения g_i. Выделив независимые составляющие энергии молекулы, можем статистическую сумму разбить на произведение статистических сумм, связанных с различными видами движения. Строго можно провести разделение

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{внутр}}, \tag{5.38}$$

где ε_0 — нулевая энергия (энергия молекулы в наинизшем энергетическом состоянии); $\varepsilon_{\text{пост}}$ — энергия поступательного движения центра масс;

$\varepsilon_{\text{внутр}} = \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}}$ — энергия внутренних видов движения, включающая в себя вращательную энергию молекулы как целого, колебательную энергию атомов, составляющих данную молекулу, и энергию электронных переходов.

Заметим, что если энергии поступательного движения $\varepsilon_{\text{пост}}$ и $\varepsilon_{\text{внутр}}$ строго независимы, то электронные, колебательные и вращательные вклады могут рассматриваться как независимые только приближенно.

Учитывая выражение (5.38), статистическую сумму молекулы представим в виде

$$Q = \left(e^{-\varepsilon_0}/k_{\text{B}}T\right) Q_{\text{пост}} Q_{\text{вращ}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}. \tag{5.39}$$

Таким образом, для вычисления термодинамических функций необходимо знать статистическую сумму каждого из видов движения с учетом кратности вырождения.

5.3. Молекулярные движения

Молекула представляет собой динамичную систему, состоящую из атомов, которые соединены в одно целое силами, обусловленными электронным взаимодействием квантового характера. В отличие от атома в молекуле имеется три вида движений: электронное (движение электронов вокруг ядер атомов), колебательное (движение ядер около их положения равновесия) и вращательное (вращение молекулы как целого в пространстве). Как уже было отмечено, в достаточно строгом приближении энергия молекулы представляет собой сумму всех указанных движений. При этом важно отметить, что энергии этих видов движения имеют разный порядок величин, а именно:

$$\varepsilon_{\text{эл}} \gg \varepsilon_{\text{кол}} \gg \varepsilon_{\text{вращ}}. \tag{5.40}$$

Согласно квантовым представлениям молекула может находиться лишь в определенных энергетических состояниях. С хорошей степенью приближения можно квантовать сперва электронную энергию, затем при заданной электронной энергии энергию колебательного состояния и, наконец, вращательную энергию при заданных $\varepsilon_{\text{эл}}$, $\varepsilon_{\text{кол}}$. В формуле (5.40) каждый член принимает определенные значения, поэтому полная энергия молекулы также имеет совершенно определенные значения, соответствующие различным электронно-колебательно-вращательным состояниям. В результате мы получаем совокупность далеко расположенных электронных уровней (различные значения $\varepsilon_{\text{эл}}$), более близко расположенных колебательных уровней (различные значения $\varepsilon_{\text{кол}}$), примыкающих к каждому электронному уровню, и еще более близко расположенных вращательных уровней (различные значения $\varepsilon_{\text{вращ}}$), примыкающих к каждому колебательному уровню.

Таким образом, основным признаком, позволяющим отличать одно квантовое состояние молекулы от другого, является его энергетическая

характеристика, определяемая как структурными особенностями частицы, так и межчастичными взаимодействиями. Оставляя в стороне структурные особенности частиц, обратим внимание на причину возникновения межчастичных взаимодействий.

При сравнительно небольших расстояниях между частицами (атомами, молекулами) действуют силы притяжения и отталкивания, называемые *силами Ван-дер-Ваальса*. Эти силы возникают вследствие того, что даже в нейтральном атоме вследствие движения электронов центр их общего отрицательного заряда не совпадает с центром положительного заряда ядра. В результате этого возникают смещения этих зарядов относительно друг друга и частица, вначале нейтральная в электрическом отношении, превращается на некоторое время в диполь (*диполь* — совокупность разноименных, но одинаковых по абсолютной величине зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга). Этот мгновенный диполь создает вокруг себя электромагнитное поле. Взаимодействие полей двух (или более) соседних диполей приводит к притяжению или отталкиванию в зависимости от взаимного расположения этих диполей. Силы, ответственные за такие движения, называются *ориентационно-дипольными*.

Поскольку электроны вращаются вокруг ядра непрерывно, то может возникнуть такая ситуация, когда центр тяжести размазанного по сфере атома электрического заряда электронов совпадает с центром положительного заряда атома. В этом случае атом становится полностью нейтральным, но находящийся в данный момент времени соседний атом своим электрическим полем диполя может вызвать смещение электронных облаков первого нейтрального в этот момент атома — произойдет смещение зарядов (поляризация) первого атома. У него появится наведенный дипольный момент. При этом поляризованные частицы обладают зарядами противоположных знаков. Такие частицы притягивают друг друга. Эти силы называются *дисперсионными*. (Такое название обусловливается тем, что поляризуемостью молекул объясняется также дисперсия света, т. е. изменение скорости света и показателя преломления среды в зависимости от частоты).

На малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, что является отражением того факта, что молекула занимает определенную область пространства и препятствует другим молекулам проникать в эту область. Эти силы проявляются в очень малых областях порядка размеров молекулы. Характер изменения потенциальной энергии взаимодействия между молекулами представляется в виде неравноосной перевернутой параболы. Минимуму этой зависимости отвечает равновесное положение двух взаимодействующих частиц, находящихся на некотором расстоянии r, соответствующем этому равновесию. Какой-либо универсальной формулы $U(r)$, пригодной для описания всех молекул, не существует. Обычно функция $U(r)$ аппроксимируется формулой вида

$$U(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \tag{5.41}$$

и называется *потенциалом Леннарда–Джонса*. Он широко используется

в теории жидкостей и газов. Потенциал Леннарда – Джонса является двухчастичным, т. е. предполагается, что силы взаимодействия между двумя частицами не меняются в присутствии третьей частицы.

Силы Ван-дер-Ваальса между молекулами приводят к появлению их поступательных и вращательных движений; эти же силы между атомами данной молекулы возбуждают колебательные движения связанных в молекуле атомов.

5.4. Поступательное движение

Для периодического поступательного движения (типа броуновского) можно воспользоваться квантово-механическими представлениями и записать для одномерного поступательного движение уравнение Шредингера в виде

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + E_x \psi_x = 0. \tag{5.42}$$

Его решением будет

$$\psi_x = C \sin(Ax + B), \tag{5.43}$$

где $A = \dfrac{n_x \pi}{l_x}$ ($n_x = 1, 2, \ldots, n$ — целые числа; l_x — путь, пробегаемый частицей вдоль оси x и B = 0).

Тогда

$$\psi_x = C \sin \frac{n_x \pi}{l_x} x. \tag{5.44}$$

Подставляя (5.44) в (5.42), найдем величину энергии одномерного поступательного движения:

$$E_x = \frac{h^2}{8 l_x^2 m} n_x^2. \tag{5.45}$$

Сумма по состояниям одномерного поступательного движения вдоль оси x будет иметь вид

$$Q_x^{\text{пост}} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8 l_x^2 m k_{\text{B}} T}\right). \tag{5.46}$$

(Кратность вырождения поступательного движения $g^{\text{пост}} = 1$).

Поскольку показатель экспоненты мал, суммирование можно заменить интегрированием

$$Q_x^{\text{пост}} = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8 l_x^2 m k_{\text{B}} T}\right) dn_x = \int_0^{\infty} \exp(-\rho^2 n_x^2) dn_x, \tag{5.47}$$

где $\rho^2 = h^2 / 8 l_x^2 m k_{\text{B}} T$.

Интеграл правой части (5.47) равен

$$\int_0^\infty \exp(-\rho^2 n_x^2) dn_x = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\rho}\right)^{1/2}.$$

Теперь сумма по состояниям поступательного одномерного движения примет окончательный вид

$$Q_x^{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{1/2} l_x. \tag{5.48}$$

Все движения вдоль осей x, y, z независимы, поэтому

$$Q^{\text{пост}} = Q_x Q_y Q_z = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} v, \tag{5.49}$$

где $v = l_x l_y l_z$ — объем, занимаемый одной молекулой при трехмерном движении. Для одного моля идеального газа $V = vN_{\text{A}}$. Тогда (5.49) перейдет в

$$Q^{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi M k_{\text{B}} T}{h^2 N_{\text{A}}^{5/2}}\right)^{3/2} V, \tag{5.50}$$

$$\ln Q^{\text{пост}} = 1,5 \ln M + 1,5 \ln T + \ln V + \ln B. \tag{5.51}$$

Здесь $\ln B = \left(\frac{2\pi k_{\text{B}}}{h^2 N_{\text{A}}^{5/2}}\right)^{3/2} e = 17,3$ (в системе единиц СИ, основание натуральных логарифмов e введено в формулу для $\ln B$ при учете возможности перехода молекулы из одной ячейки фазового пространства в другую).

Поскольку из уравнения состояния идеального газа следует, что $\ln V = \ln T + \ln R - \ln P$, то уравнение (5.51) можно переписать так:

$$\ln Q^{\text{пост}} = 1,5 \ln M + 2,5 \ln T + \ln R - \ln P + \ln B. \tag{5.52}$$

Как видно из формулы (5.52), для идеального или для разреженного реального газа сумма по состояниям поступательного движения определяется природой газа (в виде его молекулярной массы) и внешними параметрами P и T и, таким образом, поддается экспериментальной проверке.

5.5. Электронные переходы

Энергию электронов в молекуле можно представить в виде ряда

$$\varepsilon^{\text{э}} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots, \tag{5.53}$$

где ε_0, ε_1, ε_2, ... — энергии электронов в основном, первом возбужденном, втором возбужденном и т. д. состояниях.

Сумма по всем состояниям электронных переходов

$$Q^э = g_0 e^{-\varepsilon_0/k_B^T} + g_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + g_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T} + \ldots \qquad (5.54)$$

где g_0, g_1, g_2, ... — кратности вырождения каждого из переходов.

Запишем (5.54) для одного моля, умножив соответственно числитель и знаменатель в первом слагаемом на число Авогадро N_A, т. е. $\varepsilon_0/k_B T = \varepsilon_0 N_A/k_B N_A T = U_0^э/RT$. Тогда (5.54) запишется в виде

$$Q^э = g_0 e^{-U_0^э/RT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + g_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T} + \ldots \qquad (5.55)$$

Поскольку энергия первого возбужденного состояния превышает энергию основного состояния на 4–5 эВ и намного больше $k_B T$, поэтому $g_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} \approx 0$; следовательно, можно ограничиться в (5.55) только первым членом ряда и записать

$$Q^э = g_0 e^{-U_0^э/RT} \quad \text{и} \quad \ln Q^э = \ln g_0 - \frac{U_0^э}{RT}. \qquad (5.56)$$

Обычно поступательную и электронную суммы по состояниям объединяют, называя ее *электронно-поступательной суммой по состояниям*

$$\ln Q^{эп} = \ln Q^э + \ln Q^{пост} =$$
$$= 1,5 \ln M + 2,5 \ln T + \ln R - \ln P + \ln B + \ln g_0 - \frac{U_0^э}{RT}. \qquad (5.57)$$

В этом случае

$$\left(\frac{\partial \ln Q^{эп}}{\partial T}\right)_V = \frac{U_0^э}{RT^2} + \frac{3}{2}\frac{1}{T}. \qquad (5.58)$$

Тогда внутренняя энергия поступательного движения на фоне $U_0^э$ равна

$$U^{пост} - U_0^э = \frac{3}{2}RT. \qquad (5.59)$$

Очевидно, что $U_0^э$ есть тот нулевой уровень, от которого производится отсчет величины внутренней энергии. Сюда же можно включить энергию, которая в (5.38) названа нулевой энергией, поскольку она представляет собой энергию ядерных превращений, являющейся при обычных температурах величиной постоянной.

Выражение для энтальпии поступательного движения, согласно определению энтальпии идеального газа $H = U + PV = U + RT$

$$H^{пост} - H_0^э = \frac{5}{2}RT. \qquad (5.60)$$

Изохорная и изобарная теплоемкости соответственно равны

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}R. \qquad (5.61)$$

Приведенные энергии Гельмгольца и Гиббса равны, соответственно,

$$\frac{F^{\text{эп}} - U_0^{\text{э}}}{T} = R(-1,5\ln M - 2,5\ln T + \ln P - \ln R - \ln B - \ln g_0), \quad (5.62)$$

$$\frac{G^{\text{эп}} - H_0^{\text{э}}}{T} = \frac{F^{\text{эп}} - U_0^{\text{э}}}{T} + R =$$
$$= R(-1,5\ln M - 2,5\ln T + \ln P - \ln R - \ln B + 1 - \ln g_0). \quad (5.63)$$

И, наконец, уравнение для энтропии поступательного движения будет иметь вид

$$S^{\text{эп}} = R(1,5\ln M + 2,5\ln T - \ln P + \ln R + \ln B + 2,5 + \ln g_0). \quad (5.64)$$

5.6. Основные положения молекулярной спектроскопии

Вращательное и колебательное движение молекул изучается, как правило, методами спектроскопии, в основе которой лежит рассмотрение закономерностей взаимодействия электромагнитной радиации с веществом, сопровождающегося процессами поглощения, излучения и рассеяния света. Современная спектроскопия базируется целиком на квантовой теории, в основе которой, в свою очередь, лежат фундаментальные квантовые законы, определяющие свойства атомов и молекул.

В соответствии с **первым постулатом Бора**, любая атомная или молекулярная система является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях, которым отвечает дискретная последовательность энергии ε системы. Любое изменение этой энергии связано с переходом системы из одного стационарного состояния в другое и сопровождается либо получением энергии, либо отдачей этой системой энергии. Эти переходы могут быть двоякого рода: 1) переходы радиационные (молекула поглощает, излучает или рассеивает электромагнитную радиацию; 2) переходы нерадиационные (безызлучательные), при которых происходит обмен энергией данной системы с какой-либо другой.

В спектроскопии преимущественно рассматриваются переходы первого типа; они подчиняются **второму постулату Бора**: электромагнитное излучение, связанное с переходом из одного стационарного состояния в другое, является монохроматическим, частота которого ν определяется соотношением

$$\nu_{ij} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{h}, \quad (5.65)$$

где h — постоянная Планка; ε_i, ε_j — энергии уровней перехода.

Таким образом, условие частот Бора (5.65) позволяет найти основную характеристику квантового перехода — положение спектральной линии или полосы в шкале энергий переходов.

Совокупность переходов с нижних уровней энергии на верхние (поглощение) и с верхних на нижние (излучение) приводит к появлению соответствующих спектров поглощения или излучения. Спектры молекул,

связанные с переходом валентных электронов, колебаниями ядер и вращением молекулы как целого, располагаются, как правило, в оптической области частот, которая подразделяется на три части: инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую. В соответствии с этим принято и спектроскопию делить на инфракрасную, видимую, ультрафиолетовую, рентгеновскую и γ-спектроскопию.

Если квантовые переходы лежат в области невысоких частот, то добавляется еще и радиочастотная спектроскопия. Также подразделяют спектроскопию и по типу движения в молекуле: вращательную, колебательную и электронную. Вращательные полосы располагаются в дальней инфракрасной области, колебательные — в инфракрасной, а электронные — в видимой области спектра.

При графическом изображении оптических спектров по оси абсцисс откладывают либо частоту ν, либо длину волны света λ. Они связаны между собой соотношением

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \omega c, \tag{5.66}$$

где c — скорость света, ω — волновое число ($\omega = 1/\lambda$,) измеряемое в обратных сантиметрах ($см^{-1}$).

Результаты исследования интенсивности излучения или поглощения света откладывают на оси ординат в виде относительных интенсивностей поглощения или излучения. При этом в основу расчета интенсивности света положен основной закон спектроскопии — **закон Ламберта – Бугера – Бера**. Согласно этому закону, интенсивность монохроматического светового потока, прошедшего через плоский образец, связана с интенсивностью падающего потока следующим соотношением:

$$J = J_0 \exp(-\varepsilon c l), \tag{5.67}$$

где ε, c, l — соответственно коэффициент экстинкции (поглощения), концентрация поглощающего излучение вещества и толщина слоя.

Величины

$$T = \left(\frac{J}{J_0}\right) \cdot 100\% \quad \text{и} \quad D = \ln\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon c l \tag{5.68}$$

носят названия соответственно *коэффициента пропускания* и *оптической плотности*. Именно эти величины и откладывают по оси ординат в качестве меры поглощающей способности при записи спектров поглощения.

Из вышесказанного можно было бы заключить, что переходы могут происходить между любыми уровнями энергии. На самом деле это не так. Точно так же, как атом может переходить из состояния S в состояние P, а из P в D, но не прямо из S в D, существуют ограничения для изменения состояния молекул. Эти ограничения называются *правилами отбора*.

Существует два вида правил отбора. Условия, определяющие изменения отдельных квантовых чисел, называются *частными правилами отбора*; они используются при рассмотрении различных типов спектров. Имеются также *общие правила отбора*, с помощью которых можно определить, даст

ли молекула колебательный или вращательный спектр. Общих правил отбора, относящихся к видимой или ультрафиолетовой области, не существует, поэтому все молекулы имеют электронные спектры.

Качественно с правилами отбора познакомимся на примере колебания молекул HCl и Cl_2. В результате смещения положения центров тяжести неодинаковых атомов в молекуле HCl происходит результирующее колебательное смещение заряда. Молекула ведет себя как изолированный вибрирующий заряд и может взаимодействовать с колеблющейся электрической компонентой любого падающего излучения. Колебание *разрешено* и активно в инфракрасной области спектра. В гомоядерной молекуле Cl_2, наоборот, вследствие симметрии любое смещение одной половины молекулы балансируется равным по величине, но противоположным по знаку, изменением в другой половине. Поэтому результирующего смещения заряда здесь не происходит, а значит, не возникает и взаимодействия с падающим излучением. Колебание *запрещено* и не активно в инфракрасной области спектра.

В действительности, вследствие конечности скорости света и, следовательно, конечного времени взаимодействия вещества с излучением, ни один переход не является абсолютно запрещенным. Однако интенсивность разрешенных переходов приблизительно в 10^8 раз превосходит интенсивность запрещенных переходов.

Эти соображения также применимы к многоатомным молекулам с той лишь разницей, что в данном случае необходимо рассматривать не одно колебание, а несколько. Каждую частоту колебания можно ассоциировать с различными движениями ядер. Для того, чтобы колебание было активным в инфракрасной области, движение ядер должно приводить к изменению дипольного момента молекулы. Таким образом, теперь можно сформулировать общее правило отбора: для проявления частоты в инфракрасной области должно выполняться условие

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0, \tag{5.69}$$

здесь μ — дипольный момент молекулы; q — одна или несколько координат, вдоль которых реализуется движение ядер.

Аналогично можно показать, что молекула будет иметь вращательный спектр в далекой инфракрасной или микроволновой области, если ее дипольный момент меняется относительно направления падающего излучения при вращении молекулы как целого. Для этого молекула должна обладать постоянным дипольным моментом. Поэтому общее правило отбора для появления чисто вращательного спектра записывается в виде

$$\mu \neq 0. \tag{5.70}$$

В комбинационном рассеянии общее правило отбора для колебательного спектра гласит, что движение ядер должно приводить к изменению поляризуемости (способности к смещению заряда) молекул

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0, \tag{5.71}$$

(где α — поляризуемость молекулы). Поскольку в гомоядерной молекуле при колебании вдоль линии связи всегда происходит изменение поляризуемости, то в спектрах комбинационного рассеяния эти молекулы активны.

5.7. Вращательное движение

Переходя к вычислению термодинамических величин двухатомного газа (для одноатомных веществ, как известно, энергия вращательного движения вокруг собственной оси равна нулю), прежде всего рассмотрим выражение для внутренней энергии. Основной моделью, с помощью которой можно рассчитать величину энергии вращательного движения, является модель жесткого ротатора (рис. 5.1), представляющего собой две массы m_1 и m_2, находящихся на фиксированном расстоянии r_0 друг от друга. Такая система называется *жестким ротатором*. Если такая система вращается вокруг оси, проходящей через центр тяжести O перпендикулярной к оси, соединяющей ядра, то выражение для момента инерции имеет вид

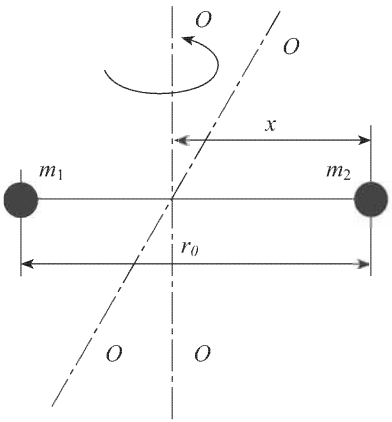


Рис. 5.1. Модель жесткого ротатора

$$I = m_1(r_0 - x)^2 + m_2x^2, \qquad (5.72)$$

где x — расстояние от атома 2 до центра тяжести молекул.

Если записать выражение для моментов относительно центра тяжести O, то можно вычислить расстояние x. В самом деле,

$$m_1(r_0 - x) = m_2x \quad \text{и} \quad x = \frac{m_1r_0}{m_1 + m_2}.$$

Следовательно, из (5.72) с использованием предыдущих соотношений

$$I = \left(\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}\right) r_0^2 = \mu r_0^2. \qquad (5.73)$$

Здесь $\mu = \dfrac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$ называется *приведенной массой* молекулы. Это означает, что молекулу, вращающуюся вокруг своего центра тяжести, можно рассматривать как одну частицу с массой μ, описывающую круг радиуса r_0. Движение частицы по кругу — задача, хорошо известная в квантовой механике, и для нее можно найти точное решение уравнения Шредингера. Энергия вращательного движения может принимать, как и

всюду в квантовой механике, только некоторые дискретные значения; эти значения передаются выражением

$$\varepsilon_{\text{вращ}} = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I} = Bhj(j+1), \tag{5.74}$$

где

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}. \tag{5.75}$$

Величина B называется *вращательной постоянной*, j — *вращательное квантовое число* (оно введено дополнительно к четырем квантовым числам n, l, m и s для характеристики вращательного движения молекулы как целого). Вращательное квантовое число может принимать любые целочисленные значения, включающие нуль. При $j = 0$, $\varepsilon_{\text{вращ}} = 0$ и вращательная энергия отсутствует.

Частное правило отбора для чисто вращательного спектра имеет вид $\Delta j = \pm 1$; это означает, что молекула из любого исходного состояния может переходить лишь на соседний уровень.

Разность энергии двух последовательных уровней равна

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon'' = Bh[j'(j'+1) - j''(j''+1)]. \tag{5.76}$$

Здесь j' относится к верхнему вращательному состоянию, а j'' — к низшему.

Поскольку частное правило отбора требует, чтобы $j' - j'' = 1$, то

$$\Delta\varepsilon = Bh2j'. \tag{5.77}$$

В соответствии со вторым постулатом Бора, частотный интервал такого перехода выразится так:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\varepsilon}{h} = 2B. \tag{5.78}$$

Из формул (5.77) и (5.78) видно, что хотя расстояние между уровнями энергии растет по мере увеличения вращательного квантового числа j, спектр будет состоять из ряда полос, равноотстоящих друг от друга. На рис. 5.2 показана схема расположения энергетических уровней жесткого ротатора в инфракрасном спектре.

При детальном исследовании линий чисто вращательного спектра оказывается, что интервалы между линиями уменьшаются с ростом j. Такое поведение можно объяснить тем, что на более высоких ротационных уровнях молекула вращается быстрее и тем, что расстояние между атомами за счет центробежной силы увеличивается. При этом возрастает момент инерции и уменьшаются частотные интервалы. Для того, чтобы правильно описать такого рода уровни, можно ввести поправочный член, и тогда

$$\varepsilon_{\text{вращ}} = Bhj(j+1) - Dh[j(j+1)]^2. \tag{5.79}$$

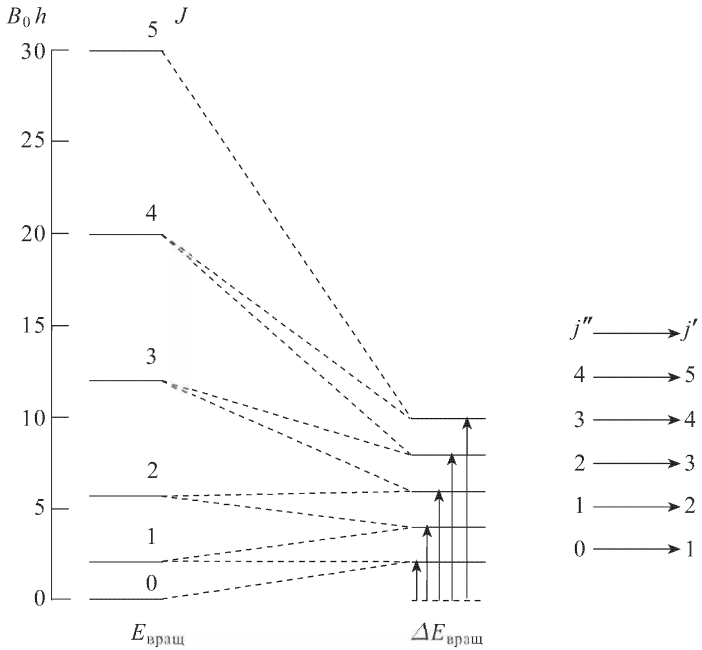


Рис. 5.2. Чисто вращательный спектр двухатомной гетероядерной молекулы

Константа D называется *постоянной центробежного искажения* и составляет примерно 10^{-4} В.

Формулы, приведенные для двухатомной молекулы, применимы также и к многоатомным молекулам, которые так или иначе могут быть сведены к нескольким типам ротаторов. Это — линейные молекулы, сферические и симметричные и асимметричные волчки, плоские молекулы и т. д. Главное для них — рассчитать момент инерции, который, как правило, получают из рассмотрения геометрической модели.

5.8. Термодинамические функции вращательного движения

Теперь мы с полным правом можем записать «вращательную» сумму по состояниям с учетом энергии вращательного движения (5.74) и кратности вырождения $g = 2j + 1$ по направлению момента инерции I в виде следующего выражения:

$$Q^{\text{вращ}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[\frac{-h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I k_{\text{B}} T}\right], \qquad (5.80\,\text{а})$$

которое, ввиду малости энергетических интервалов, можно заменить интегралом

$$Q^{\text{вращ}} = \int_0^\infty (2j+1) \exp\left[-\frac{h^2 j\,(j+1)}{8\pi^2 I k_{\text{B}} T}\right] dj. \qquad (5.80\,\text{б})$$

В сумме (5.80) основную роль играют члены с большими значениями вращательного квантового числа j. В этих случаях вращение молекулы квазиклассично. Поэтому статистическую сумму $Q^{\text{вращ}}$ заменили соответствующим классическим интегралом, который, однако, необходимо преобразовать. Обозначим через $T_x = \dfrac{h^2}{8\pi^2 k_{\text{B}} I}$, через $x = \dfrac{T_x}{T} j(j+1)$. Тогда $dx = \dfrac{T_x}{T}(2j+1)dj$. Такая подстановка приводит к окончательному очень простому выражению:

$$Q^{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 k_{\text{B}} T}{h^2} I. \qquad (5.81)$$

Для симметричных двух- и многоатомных молекул в формулу (5.81) необходимо ввести число σ — число неразличимых состояний при повороте молекулы вокруг оси симметрии на 360° (число σ называют *числом симметрии*). Например, молекула Cl_2 при повороте на 360° занимает два одинаковых положения. Для нее число симметрии $\sigma = 2$; правильная тетраэдрическая молекула CCl_4 имеет $\sigma = 12$, поскольку при вращении вокруг каждой из 4 осей молекула может иметь по 3 совпадающих положения. Итак, с учетом числа симметрии (5.81) перепишется следующим образом:

$$Q^{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 k_{\text{B}} T}{\sigma h^2} I. \qquad (5.82)$$

Для многоатомных молекул

$$Q^{\text{вращ}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}. \qquad (5.83)$$

Здесь I_x, I_y, I_z — соответственно моменты инерции по осям x, y, z.

Теперь внутренняя энергия вращающихся линейных молекул запишется уравнением

$$U^{\text{вращ}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q^{\text{вращ}}}{\partial T}\right)_V = \frac{RT^2}{Q}\left(\frac{\partial Q^{\text{вращ}}}{\partial T}\right)_V = \frac{RT^2}{Q}\frac{8\pi^2 k_{\text{B}} I}{\sigma h^2} = RT. \qquad (5.84)$$

Для нелинейных молекул

$$U^{\text{вращ}} = \frac{3}{2} RT. \qquad (5.85)$$

Для идеального газа энтальпия линейных молекул равна

$$H^{\text{вращ}} = U^{\text{вращ}} = RT, \tag{5.86}$$

а для нелинейных, соответственно

$$H^{\text{вращ}} = \frac{3}{2}RT. \tag{5.87}$$

Равенство внутренней энергии и энтальпии вращательного движения идеального газа объясняется тем, что сумма по состояниям вращательного движения не зависит от изменения объема системы, т. е. $\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{вращ}}}{\partial \ln V}\right)_T = 0$, а поскольку $H = U + PV = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{вращ}}}{\partial \ln V}\right)_T$, то отсюда и вытекают равенства (5.86) и (5.87).

Энтропия вращательного движения, как следует из выражения (5.37), для линейных молекул равна

$$S^{\text{вращ}} = R\ln Q^{\text{вращ}} + RT\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{вращ}}}{\partial T}\right)_V = \\ = R(\ln T + \ln I - \ln\sigma + 105{,}5)\ \text{Дж/моль·К}. \tag{5.88}$$

Для нелинейных многоатомных молекул

$$S^{\text{вращ}} = R\left(\frac{3}{2}\ln T + \frac{1}{2}\ln\left(I_x I_y I_z\right) - \ln\sigma + 158{,}9\right)\ \text{Дж/моль·К}, \tag{5.89}$$

где $105{,}5 = \ln\left(8\pi^2 k_{\text{B}}/h^2\right) + 1$ и $\frac{3}{2}\ln\left(8\pi^2 k_{\text{B}}/h^2\right) + 3/2 = 1{,}5 \cdot 105{,}5 = 158{,}9$ Дж/моль.

Для энергии Гиббса и Гельмгольца имеем

$$G^{\text{вращ}} = F^{\text{вращ}} = -RT\ln Q^{\text{вращ}}. \tag{5.90}$$

Теплоемкость системы молекул, совершающих вращательное движение при высоких температурах, можно рассматривать как теплоемкость, обусловленную движением классической частицы. Для линейной и нелинейной молекул, соответственно,

$$C_V = R \quad \text{и} \quad C_V = \frac{3}{2}R. \tag{5.91}$$

При достаточно низких температурах, когда $U^{\text{вращ}} \approx 0$, вращательное движение не вносит своего вклада в общую теплоемкость. Однако при промежуточных температурах вклад вращательного движения меняется от 0 до R или $3/2\ R$ (взависимости от типа молекулы).

Для расчета теплоемкости в этих условиях сумму по состояниям вращательного движения можно разложить в асимптотический ряд, имеющий вид

$$Q^{\text{вращ}} = 1 + 3e^{-2B/k_{\text{B}}T} + 5e^{-6B/k_{\text{B}}T} + \dots, \tag{5.92}$$

где B — вращательная постоянная.

Уже из этого выражения видно, что когда $k_{\text{B}}T \ll B$, теплоемкость C_V равна нулю, и по мере увеличения отношения $k_{\text{B}}T/B$ увеличивается, и тогда, когда $k_{\text{B}}T$ будет намного больше B, теплоемкость C_V примет значения R или $3/2\,R$.

5.9. Колебательное движение

Атомы, связанные в молекулу или находящиеся в узлах кристаллической решетки, за счет сил Ван-дер-Ваальса совершают колебательные движения около своих положений равновесия. При рассмотрении колебательного движения обычно используется понятие о кривых потенциальной энергии $U(r)$, роль которой исполняет полная энергия системы электронов колеблющихся ядер (т. е. кинетическая и потенциальная энергии). Это объясняется тем, что при смещении ядер атомов из положения равновесия силы химической связи, обусловленные движением электронов, стремятся вернуть ядра в исходное состояние. Возвращающая же сила обусловлена полной энергией электронов.

Вопрос об аналитическом виде кривых $U(r)$ даже для двухатомных молекул достаточно сложен, но поскольку каждая система в равновесии обладает минимумом энергии, то совершенно очевидно, что и колебательная энергия должна иметь минимум в состоянии равновесия при некотором $r = r_e$. Поэтому независимо от вида функции $U(r)$ ее можно разложить в ряд в окрестностях r_e по параметру $q = r - r_e$. При этом получим

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{r=r_e}(r - r_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_e}(r - r_e)^2 + \dots \tag{5.93}$$

В точке минимума $(\partial U/\partial r)_{r=r_e} = 0$ и, подставляя это равенство в (5.93) для случая малых колебаний, т. е. малых значений $q = (r - r_e)$, получим следующее выражение:

$$U(r) - U(r_e) = U(r - r_e) = U(q) = k\frac{(r - r_e)^2}{2}, \tag{5.94}$$

где $k = \left(\partial^2 U/\partial r^2\right)_{r=r_e}$.

Из (5.94) следует, что при малых смещениях ядер относительно положения равновесия зависимость $U(r)$ с достаточно хорошей точностью может быть заменена уравнением симметричной параболы. Иными словами, малые колебания двухатомных молекул могут рассматриваться как колебания *гармонического осциллятора*.

С классической точки зрения уравнение движения двух масс m_1 и m_2 (рис. 5.3), связанных упругой силой

$$F = -\frac{\partial U(r - r_e)}{\partial r} = -k(r - r_e) \tag{5.95}$$

приводит к следующему уравнению движения:

$$\frac{\partial^2 (r - r_e)}{\partial t^2} = -k\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)(r - r_e) = -k\mu(r - r_e), \tag{5.96}$$

где μ — приведенная масса молекулы, уже упоминавшаяся ранее (см. разд. 5.7).

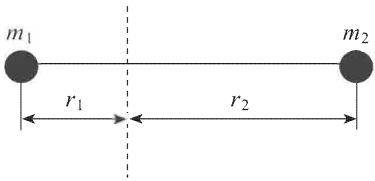


Рис. 5.3. Модель колебательного движения двухатомной молекулы

Из (5.96) легко получить выражение для частоты колебательного движения

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}. \tag{5.97}$$

Фигурирующая в уравнениях (5.96)–(5.97) величина k называется *силовой постоянной* данной двухатомной молекулы и характеризует прочность химической связи атомов. В табл. 5.1 приведены в качестве примера значения величины силовой постоянной для некоторых связей

Таблица 5.1

Связь	O–H	C–C	C = C	C ≡ C
$k \cdot 10^{-2}$, Дж	7,0	5,0	9,0	15,7

Согласно классической теории, колебательная энергия молекулы может принимать любые значения. Квантовая теория позволяет точно решить уравнение Шредингера для гармонического осциллятора, используя уравнение потенциальной энергии в форме (5.93). Энергия гармонического осциллятора квантована и определяется простой формулой

$$\varepsilon^{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \tag{5.98}$$

где v — колебательное квантовое число, равное $0, 1, 2, 3, \ldots$, физический смысл которого отвечает амплитуде колебаний атомов в молекуле ($v = 0$ соответствует минимальной амплитуде).

Выражению (5.98) отвечает система равноотстоящих уровней энергии (рис. 5.4), расстояние между которыми составляет $h\nu_0$. При $v = 0$ $\varepsilon^{\text{кол}} = \frac{1}{2} h\nu_0$.

Эта половина кванта колебательной энергии и является *нулевой энергией колебательного движения*. Она присутствует даже при абсолютном нуле.

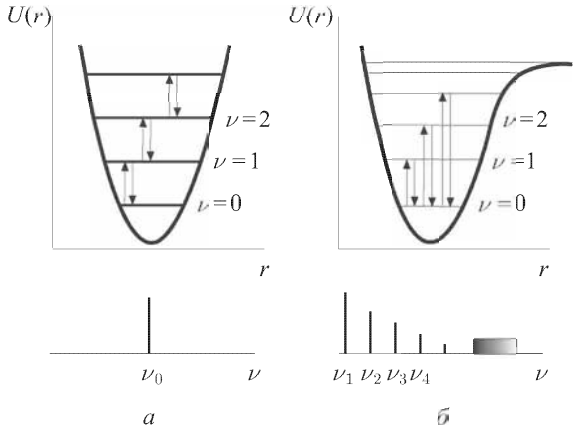


Рис. 5.4. Потенциальные кривые, уровни энергии и схематические спектры гармонического (*а*) и ангармонического (*б*) осцилляторов

Состояние системы на самом нижнем колебательном уровне имеет большое значение, особенно для фотохимических реакций органических соединений, так как большинство фотохимических реакций начинается именно с этого термически равновесного колебательного состояния.

Для гармонического осциллятора правило отбора записывается в виде $\Delta v = \pm 1$, т. е. спектр гармонического осциллятора состоит из одной линии или полосы на частоте собственных колебаний ν_0.

При значительных амплитудах колебаний двухатомную молекулу уже нельзя аппроксимировать гармоническим осциллятором, поскольку потенциальная энергия реальной молекулы будет возрастать с увеличением межядерного расстояния более медленно, чем это следует из уравнения (5.98). Это вызвано тем, что на больших расстояниях сила связи между атомами в молекуле ослабевает и в конце концов исчезает, связь рвется и потенциальная энергия достигает предельного значения. Эта энергия соответствует энергии диссоциации молекулы. На рис. 5.4 она представлена асимптотой потенциальной кривой. Когда энергия системы почти равна энергии асимптоты, ядра на больших расстояниях друг от друга имеют нулевые скорости. С другой стороны, при сближении ядер потенциальная энергия системы возрастает быстрее, чем это дает уравнение (5.98), что вызвано внезапным быстрым увеличением кулоновского отталкивания с уменьшением межъядерного расстояния.

Поэтому реальную молекулу лучше всего аппроксимировать *ангармоническим осциллятором*, потенциальная кривая которого изображена на рис. 5.4, *б*. В этих условиях необходимо использовать более общий вид функции $U(r)$, т. е. рассматривать большее число членов разложения (5.94). Поэтому аналитическое решение уравнения Шредингера значительно усложняется.

В связи с этим было предложено большое количество эмпирических функций $U(r)$, наиболее известной из которых является функция Морзе

$$U(r - r_e) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \tag{5.99}$$

где a — постоянная, характеризующая форму кривой; D — энергия диссоциации молекулы.

Если амплитуда колебательного движения возрастает, т. е. $r \to \infty$, то $U(r - r_e) \to D$. В то время как экспоненту можно разложить в ряд по параметру $(r - r_e)$ и, ограничиваясь двумя членами разложения, записать (5.99) в виде

$$U(r - r_e) = Da^2(r - r_e)^2. \tag{5.100}$$

При малых колебаниях функция Морзе переходит в уравнение параболы и наиболее близка к реальности. Сопоставляя (5.100) с (5.94), получим выражение

$$k = 2Da^2, \tag{5.101}$$

т. е. силовая постоянная k пропорциональна энергии диссоциации D молекулы.

Потенциальной кривой (5.99) соответствуют квантованные значения полной колебательной энергии ангармонического осциллятора:

$$\varepsilon^{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - xh\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{5.102}$$

Здесь $x = \dfrac{h\nu_0}{4D}$ — коэффициент ангармоничности.

Из (5.102) легко видеть, что уровни энергии уже не располагаются на равных расстояниях друг от друга, как у гармонического осциллятора, а образуют систему неравноотстоящих уровней, сближающихся по мере увеличения колебательного квантового числа v и, наконец, сливаются при достижении $\varepsilon^{\text{кол}} = D$. Правило отбора для ангармонического осциллятора уже не имеет ограничений, характерных для гармонического осциллятора, и переходы могут реализовываться на любой уровень, т. е.

$$\Delta v = \pm 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{5.103}$$

Поскольку частоты переходов определяются общей формулой (5.65), то, подставляя в нее разность энергий комбинирующих уровней, получим

$$\begin{aligned}
&\nu = \nu_0(1 - 2x) \text{ соответствует переходу с } v = 0 \to v = 1 \\
&\text{(основной тон);} \\
&\nu_1 = 2\nu_0(1 - 3x) \text{ соответствует переходу с } v = 0 \to v = 2 \\
&\text{(первый обертон);} \\
&\nu_2 = 3\nu_0(1 - 4x) \text{ соответствует переходу с } v = 0 \to v = 3 \\
&\text{(второй обертон).}
\end{aligned} \tag{5.104}$$

Общий вид спектра ангармонического осциллятора выглядит как набор сближающихся полос, резко уменьшающихся по интенсивности и переходящих в континуум (сплошное поглощение).

Таким образом, колебательный спектр реальной молекулы состоит из целого ряда полос, расшифровка которых позволяет получить богатый информационный материал о физико-химических параметрах молекулы.

5.10. Колебательно-вращательное движение молекул

Если проанализировать колебательный спектр газообразной гетероядерной молекулы, то оказывается, что при высоком разрешении каждая линия спектра состоит из большого числа близкорасположенных компонент. По этой причине молекулярные спектры часто называют полосатыми спектрами, в отличие от атомных, которые называют линейчатыми. Такая структура спектров обусловлена возбуждением вращательного движения во время колебательного перехода. Стимулирование вращательного перехода во время колебательного можно пояснить следующим образом:

1) количество энергии, поглощаемое при колебательном переходе, так велико ($\varepsilon^{\text{кол}} \approx 10^2 - 10^3 \varepsilon^{\text{вращ}}$), что она может быть использована и для возбуждения вращательного движения;

2) вращение тела ускоряется, когда момент инерции уменьшается, и наоборот. Этот эффект является следствием сохранения момента количества движения $J = I\omega$ (изменяя I с изменением равновесного расстояния между атомами в молекуле r_e, необходимо изменить угловую скорость ω). Таким образом, всегда, когда колебательное движение приводит к изменению момента инерции, меняется и вращательное движение.

Можно показать, что в общем случае положение энергетических уровней двухатомной молекулы, совершающей одновременно колебательное и вращательное движения (для простоты ограничимся гармоническим осциллятором) определяется выражением

$$\varepsilon^{\text{к}-\text{вр}} = \varepsilon^{\text{кол}} + \varepsilon^{\text{вращ}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = \\ = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + Bhj\,(j+1)\,. \quad (5.105)$$

В результате колебательных переходов с $v = 0 \to v = 1$, наиболее часто реализующихся на практике, появляется возможность вращательных переходов. Поскольку по правилу отбора чисто колебательный переход ($\Delta j = 0$) является запрещенным, то возможны вращательные переходы, сопровождающиеся либо увеличением ($\Delta j = +1$), либо уменьшением ($\Delta j = -1$) вращательного квантового числа на единицу. Переходы, для которых $\Delta j = +1$, образуют, так называемую R-ветвь колебательно-вращательного спектра, а переходы, для которых $\Delta j = -1$, образуют P-ветвь (рис. 5.5)

Колебания многоатомных молекул можно рассматривать, как колебания набора точек, в которых сосредоточена масса атомов, соединенных

между собой пружинками. Если раскачать такую систему, она будет совершать сложное колебательное движение, так называемое, *движение Лиссажу*. Однако даже это сложное движение можно разложить на сравнительно небольшое число *нормальных колебаний*. Каждое нормальное колебание

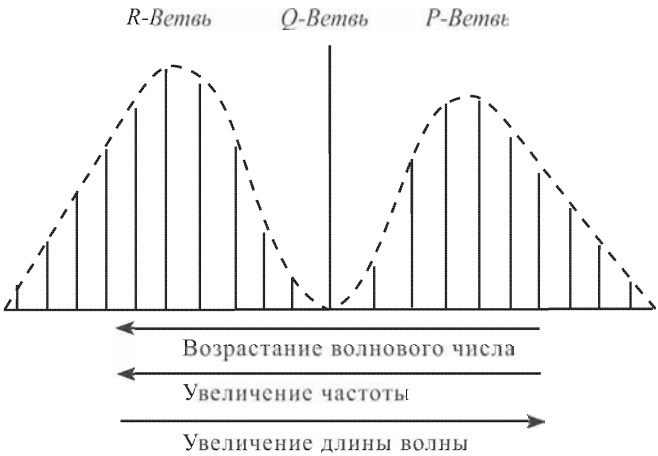


Рис. 5.5 Колебательно-вращательная полоса при высоком разрешении

описывается набором нормальных координат, по которым судят, как именно атомы совершают свои колебания. Число возможных нормальных колебаний определяется с помощью простого рассмотрения.

Каждый из N атомов нелинейной многоатомной молекулы обладает тремя степенями свободы, соответствующими движению в трехмерной системе координат. Таким образом, вся молекула имеет $3N$ степеней свободы. Однако три из них отвечают за перемещение молекулы в пространстве как целого по трем осям координат и еще три — вращению молекулы как целого вокруг трех осей. Это оставляет молекуле $(3N - 6)$ степеней свободы колебательного движения. У линейной молекулы появляется одна дополнительная степень свободы за счет деформации по линии связи (*деформационное колебание*), так что для нее число колебательных степеней свободы равно $(3N - 5.)$ Колебание по линии связи называется *валентным*.

У молекулы, состоящей из 5 атомов, например CH_4, должно быть $(3 \times \times 5) - 6 = 9$ типов нормальных колебаний и, следовательно, 9 частот колебания. На самом же деле оказывается, что у молекулы CH_4 имеется только 4 различных основных частот. Это происходит потому, что из 9 характерных для этой молекулы частот некоторые совпадают вследствие симметрии молекулы. В случае, когда две или три частоты имеют одну и ту же величину, колебание называют *дважды* или *трижды вырожденным*. У CH_4 есть два трижды вырожденных колебания: одно — дважды вырожденное и одно — невырожденное колебание. Молекула, обладающая простой

поворотной осью третьего или более высокого порядка, обязательно имеет вырожденные колебания.

Числа степени вырождения, а также активность в спектрах нормальных колебаний многоатомных молекул с разнообразными типами симметрии хорошо исследованы и сведены в таблицы, из которых по формуле молекулы можно определить активность в инфракрасном спектре, тип точечной группы, степени вырождения и др.

5.11. Термодинамические функции колебательного движения

Для простоты рассмотрим колебательное движение как гармоническое. Сумма по состояниям колебательного движения будет выглядеть следующим образом:

$$Q^{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} g_i \exp\left[-\frac{h\nu_0\left(v+\frac{1}{2}\right)}{k_{\text{B}}T}\right]. \tag{5.106}$$

Вынесем $\exp\left(-\frac{h\nu_0}{2k_{\text{B}}T}\right)$ за знак суммы и, учитывая, что для большинства молекул $g_{\text{кол}} = 1$, запишем (5.106) в виде

$$Q^{\text{кол}} = \exp\left(-\frac{h\nu_0}{2k_{\text{B}}T}\right)\left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_{\text{B}}T}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu_0}{k_{\text{B}}T}\right) + \ldots\right]. \tag{5.107}$$

Поскольку $\frac{h\nu_0}{2k_{\text{B}}T} = \frac{\varepsilon_0^{\text{кол}}}{2k_{\text{B}}T}$, то, умножив числитель и знаменатель этого выражения на число Авогадро N_{A}, получим

$$\frac{h\nu_0}{2k_{\text{B}}T} = \frac{\varepsilon_0^{\text{кол}}N_{\text{A}}}{2k_{\text{B}}TN_{\text{A}}} = \frac{U_0^{\text{кол}}}{RT}, \tag{5.108}$$

где $U_0^{\text{кол}} = \frac{\varepsilon_0^{\text{кол}}N_{\text{A}}}{2}$.

Сумму в квадратных скобках (5.107), которая представляет собой геометрическую прогрессию $1 + x + x^2 + \ldots + +x^n = (1-x)^{-1}$ (здесь $x = \exp(-h\nu_0/k_{\text{B}}T)$), запишем теперь в виде

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_{\text{B}}T}\right)\right]^{-1} = (1 - e^{-\theta/T})^{-1}.$$

Здесь $\theta = \frac{h\nu_0}{k_{\text{B}}}$ — *характеристическая температура* колебательного движения с частотой ν_0.

Прологарифмировав (5.107) с учетом предыдущих преобразований, окончательно получим формулу

$$\ln Q^{\text{кол}} = -\frac{U_0^{\text{кол}}}{RT} - \ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right). \tag{5.109}$$

После дифференцирования (5.109) по dT будем иметь

$$\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V = \frac{U_0^{\text{кол}}}{RT^2} + \frac{1}{T^2}\frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \tag{5.110}$$

Внутренняя энергия колебательного движения гармонического осциллятора согласно (5.31) будет иметь вид

$$U^{\text{кол}} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V = U_0^{\text{кол}} + R\frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \tag{5.111}$$

Поскольку для колебательного движения

$$\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{кол}}}{\partial \ln V}\right)_T = 0,$$

то

$$H^{\text{кол}} - H_0^{\text{кол}} = R\frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \tag{5.112}$$

Когда $\theta/T \ll 1$, знаменатель в (5.111) и (5.112) обращается в θ/T и $U^{\text{кол}} - U_0^{\text{кол}} = RT$, так же как и $H^{\text{кол}} - H_0^{\text{кол}} = RT$.

Подставляя в (5.29) и (5.34) значения $\ln Q^{\text{кол}}$ из (5.109) и учитывая, что $\left(\frac{\partial \ln Q^{\text{кол}}}{\partial \ln V}\right)_T = 0$, получаем выражения для приведенной энергии Гельмгольца и приведенной энергии Гиббса колебательного движения гармонического осциллятора

$$\frac{F^{\text{кол}} - U_0^{\text{кол}}}{T} = \frac{G^{\text{кол}} - H_0^{\text{кол}}}{T} = R\ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right). \tag{5.113}$$

Для энтропии получим следующее соотношение:

$$S^{\text{кол}} = -\left(\frac{\partial G^{\text{кол}}}{\partial T}\right)_P = -R\ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right) + R\frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}. \tag{5.114}$$

Для теплоемкости гармонического осциллятора получим уравнение Эйнштейна, позволяющее вычислить вклад колебательного движения в общую теплоемкость идеального газа

$$C_V^{\text{кол}} = C_P^{\text{кол}} = \left(\frac{\partial U^{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H^{\text{кол}}}{\partial T}\right)_P = R\frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \tag{5.115}$$

Многоатомную молекулу рассматривают как совокупность гармонических осцилляторов с характеристическими температурами θ_1, θ_2, ... Поэтому сумма по всем состояниям колебательного движения многоатомной молекулы определяется уравнением

$$Q^{\text{кол}} = \sum Q_i^{\text{кол}} = \sum \frac{e^{-U_0^{\text{кол}}/RT}}{1 - e^{-\theta_i/T}}. \tag{5.116}$$

Суммирование производится по всем колебательным степеням свободы молекулы.

5.12. Константа равновесия химических реакций

Рассмотрим гипотетическую реакцию, протекающую между газами при стандартном давлении компонентов $P = 0,103$ МПа и температуре T. Для этой реакции величина стандартного химического сродства определяется по формуле (4.23)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a.$$

Обозначив внутреннюю энергию и энтальпию этого состояния через U_0^0 и H_0^0, прибавим и вычтем из значений стандартного химического сродства величину $\Delta H_0^0 = \Sigma \nu_i H_{0i}^{\text{кон}} - \Sigma \nu_j H_{0j}^{\text{исх}}$, а затем разделим полученное тождество на абсолютную температуру T. В результате будем иметь

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T}. \tag{5.117}$$

Тогда выражение для константы равновесия химической реакции будет записано так:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{1}{R} \Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T}. \tag{5.118}$$

Приведенная стандартная энергия Гиббса для данной реакции равна сумме приведенных стандартных энергий Гиббса поступательного (вместе с электронными переходами), вращательного и колебательного движения молекул всех участников реакции и вычисляется по уравнениям (5.63), (5.89) и (5.113), т. е.

$$\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) = \left(\frac{G_{\text{эп}}^0 - H_{0\text{э}}^0}{T} \right) + \left(\frac{G_{\text{вращ}}^0}{T} \right) + \left(\frac{G_{\text{кол}}^0 - H_{0\text{кол}}^0}{T} \right) = \\ = -R \ln Q^{\text{эп}} Q^{\text{вращ}} Q^{\text{кол}}. \tag{5.119}$$

Изменение энтальпии рассматриваемой реакции может быть вычислено или из опытных данных константы равновесия K_a и по известным значениям $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ для всех участников реакции при данной температуре, или по изменению энтальпии ΔH_0^0 реакции при температуре T с использованием соотношения

$$\Delta H_0^0 = H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0), \tag{5.120}$$

где ΔH_T^0 определяют по стандартным теплотам образования или сгорания реагентов.

Точность расчетов констант равновесия с помощью статистической термодинамики выше, чем при обычных вычислениях методами классической термодинамики. Это объясняется тем, что приведенные энергии Гиббса вычисляются из спектральных измерений, проводимых с высокой точностью.

ГЛАВА 6

РАСТВОРЫ

Раствор — это термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, состоящая не менее, чем из двух компонентов. Агрегатное состояние системы может быть газообразным, жидким или твердым. Растворы — наиболее общий и наиболее сложный пример термодинамических систем. С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны. Деление их на растворитель и растворенное вещество является условным. Обычно *растворителем* называют преобладающий в количественном соотношении компонент, добавление которого не ведет к образованию гетерогенной системы. Если один из компонентов при данных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, а другие в твердом или газообразном, то растворителем принято считать жидкость даже в том случае, если остальные вещества присутствуют в большем количестве. Говоря о компоненте раствора необходимо помнить, что это понятие весьма условно, и в зависимости от условий под компонентом раствора следует понимать то или иное молекулярное образование. Особенно сложно дать определение компонента в твердых растворах, когда нередко образуются нестехиометрические молекулярные структуры.

Обычно считалось, что в растворах все компоненты находятся в виде отдельных атомов, молекул, ионов или в виде групп из сравнительно небольшого числа этих частиц, так что в каждом элементарном объеме наблюдается микроскопическая однородность. В последние годы, однако, исследовано большое число растворов, которые можно было бы назвать микрогетерогенными. В таких растворах макроскопически однородная в целом фаза обладает микроскопически неоднородными пространственными структурами достаточно большой протяженности (от нескольких ангстрем до микрометров). Эти неоднородности приводят к анизотропии ряда физических свойств раствора (показатель преломления, диэлектрическая и магнитная проницаемости, вязкость и т. д.). Такие микронеоднородные растворы называют жидкими кристаллами.

Понимая условность понятия «раствор», «компонент раствора», мы тем не менее для удобства будем далее широко ими пользоваться.

Общепринятыми являются следующие способы выражения количественного состава раствора.

Мольные доли. Мольной долей называется отношение числа молей данного вещества n_i, отнесенное к общему числу молей, (обозначается N) т. е. $N_i = n_i / \sum n_i$. Мольные доли компонентов связаны между собой уравнениями

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_i = 1 \text{ и } -dN_i = dN_1 + dN_2 + \ldots + dN_{i-1}. \tag{6.1}$$

Для термодинамического описания свойств растворов этот способ является наиболее удобным и целесообразным, поскольку уравнение для химического потенциала содержит именно мольную долю данного компонента.

В растворе, состоящем из n компонентов, только $n-1$ являются независимыми. В частности, в двухкомпонентном (бинарном) растворе независимой является только одна концентрация.

Мольно-объемная концентрация (молярная концентрация — мольность) выражает число молей данного компонента в единице объема раствора (смеси); обозначается обычно символом «c»

$$c_i = n_i/V. \tag{6.2}$$

Моляльная концентрация (моляльность) — это концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 грамм растворителя (обозначается символом «m»)

$$m_i = n_i/1000. \tag{6.3}$$

Использование объемной концентрации часто бывает неудобным вследствие того, что она зависит от температуры; ее чаще всего употребляют в изохорно-изотермических процессах. Так как моляльность и мольные доли можно использовать при расчетах в любых процессах, то в термодинамике такой способ выражения концентрации предпочтителен.

Прежде чем подойти к термодинамическому рассмотрению растворов, обсудим вопрос о принципиальной возможности образования, например, бинарного раствора. Рассмотрим две жидкости при такой температуре, когда энтропийным эффектом можно пренебречь. Тогда, имея в виду, что полная энергия системы должна быть пропорциональна общему числу молекул, получим выражение для энергии системы с n_1 молекул первой жидкости и n_2 — второй в полностью перемешанном состоянии (т. е. в растворе)

$$E_S = -[1/2(n_1+n_2)](U_{11}n_1^2 + U_{22}n_2^2 + U_{12}n_1n_2). \tag{6.4}$$

и выражение для энергии этого же числа молекул в состоянии, когда они разделены

$$E_L = -1/2U_{11}n_1 - 1/2U_{22}n_2. \tag{6.5}$$

Здесь U_{11}, U_{22}, U_{12} — величины, пропорциональные энергии взаимодействия молекул (1–1), (2–2) и (1–2) соответственно. Разность энергий жидкости в состоянии полного перемешивания (раствора) и в разделенном состоянии равна

$$E_L - E_S = -1/2[n_1n_2/(n_1+n_2)]/(U_{11}+U_{22}-2U_{12}). \tag{6.6}$$

Таким образом, жидкости не смешиваются, если энергии их взаимодействия удовлетворяют неравенству

$$U_{11}+U_{22}-2U_{12} > 0. \tag{6.7}$$

Из формулы (6.7) следует, что проигрыш в энергии двух жидкостей при смешивании определяется тремя энергетическими параметрами $-U_{11}$, U_{22} и U_{12}, в качестве которых рассматривают различные величины, связанные,

например, с поверхностным натяжением, коэффициентами теплового расширения или изотермической сжимаемостью и т. д. Поскольку основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов, то, как следует из (6.6) и (6.7), эта теория в общей форме зависит от природы молекулярных взаимодействий между компонентами растворов.

6.1. Парциальные молярные величины

Для установления зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств компонентов его составляющих пользуются *парциальными молярными величинами*, которые по своему смыслу отличаются от тех или иных парциальных величин (например, от парциального давления или объема). Дело в том, что всякое экстенсивное свойство зависит от состава системы и изменяется пропорционально количеству вещества в системе при неизменности ее состояния (т. е. неизменности интенсивных параметров).

Рассмотрим в качестве примера внутреннюю энергию чистого вещества. Неизменность его состояния задается постоянством двух интенсивных величин — давления P и температуры T и по смыслу представляет собой удельную внутреннюю энергию

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{P,\,T} = u. \tag{6.8}$$

Однако состояние раствора, помимо обычных интенсивных параметров, определяется еще и его составом, и, говоря о пропорциональности экстенсивных свойств количеству вещества в системе, следует предусмотреть одинаковость состава во всех ее частях. Для предыдущего примера это следует записать так:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_1,\,n_2,\,\ldots\,,\,n_j} = u_i. \tag{6.9}$$

Для растворов большое значение имеет изменение какой-либо экстенсивной величины при изменении количества лишь одного какого-либо компонента при условии, что количества всех других компонентов n_j, а также давление и температура, остаются неизменными. Например, если в качестве экстенсивной величины рассмотреть обьем системы, то его изменение при изменении количества какого-либо компонента следует записать так:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_{j\neq i}} = \overline{v_i} \tag{6.10}$$

Обозначаются парциальные мольные величины теми же символами, что и мольные, но снабжаются сверху чертой (прямой или волнистой).

Однако изменение количества одного из компонентов раствора обязательно приведет к изменению его состава, в то время как из уравнения (6.10) следует неизменность количества всех компонентов, за исключением i-го.

Постоянство количественного состава можно осуществить двумя способами: 1) прибавить 1 моль компонента к бесконечно большому количеству раствора данного состава; 2) прибавить к конечному количеству раствора бесконечно малое количество компонента и пересчитать полученное изменение свойств на 1 моль прибавленного вещества. Найденное таким образом изменение свойства (обязательно при условии постоянства T и P) называется *парциальной мольной (молярной) величиной* (Льюис, 1907 г.). Оно отображает вклад данного компонента в общее свойство системы. Все термодинамические уравнения, справедливые для чистых веществ, также справедливы и для парциальных мольных свойств, только вместо мольных (молярных) величин фигурируют парциальные мольные величины.

Необходимо обратить внимание на следующие соображения:

1. Парциальные мольные величины нельзя отождествлять с химическими потенциалами. Только парциальная мольная энергия Гиббса является химическим потенциалом.

2. Поскольку парциальные мольные величины отражают изменения свойств, то их нельзя уподоблять соответствующим мольным величинам (парциальные мольные величины могут принимать значения, которые немыслимы для мольных величин; например, парциальный мольный объем может принимать отрицательные значения, тогда как мольный объем не может быть отрицательной величиной).

Таким образом можно считать, что, например, парциальный мольный объем i-го компонента есть «кажущийся» объем, который данный компонент занимает в растворе при постоянных T и P, и что этот объем в общем случае отличается от истинного объема этого компонента в чистом виде при тех же условиях. Различие между $\overline{v}$ и v может практически отсутствовать, как, например, в газовых растворах при невысоких давлениях, но может быть и очень большим, например, для растворов газов в жидкости.

Парциальные мольные величины могут быть образованы с помощью уравнений типа (6.10) от любой экстенсивной величины с использованием той же системы обозначений.

Возвращаясь снова к уравнению (6.10), можно отметить, что оно справедливо не только для i-го, но и для любого другого компонента. Очевидно, что в общем случае, когда могут изменяться количества молей всех веществ системы, изменение объема будет равно

$$dV = \sum \overline{v}_i dn_i. \tag{6.11}$$

Если это уравнение проинтегрировать при постоянстве T и P и постоянном составе, т. е. добавляя dn_i, так чтобы состав системы оставался неизменным (см. способы, которыми это можно осуществить, приведенные выше), то получим

$$V = \Sigma \hat{v}_i n_i. \tag{6.12}$$

(Интегрирование (6.11) можно провести, используя теорему Эйлера об однородных функциях, или только в том случае, когда $dn_1 : dn_2 : \ldots dn_i = n_1 : n_2 : \ldots n_i$). Уравнение (6.12) относится к любой экстенсивной

величине и показывает, что всякая экстенсивная величина является величиной аддитивной и представляет собой результат сложения парциальных мольных величин, умноженных на числа молей этих компонентов.

Продифференцируем уравнение (6.12):

$$dV = \sum \overline{v}_i dn_i + \sum n_i d\overline{v}_i. \tag{6.13}$$

При сопоставлении (6.13) и (6.11) получаем одно из важнейших уравнений теории растворов (и вообще термодинамики (см. также (2.82)), **уравнение Гиббса – Дюгема:**

$$\sum n_i d\overline{v}_i = 0. \tag{6.14}$$

Если поделить все члены в (6.14) на сумму молей $\sum n_i$ в системе, то уравнение Гиббса – Дюгема получит следующий вид

$$\sum x_i d\overline{v}_i = 0. \tag{6.15}$$

Здесь $x_i = n_i / \sum n_i$ — мольная доля i-го компонента.

Это уравнение также может быть отнесено к расчету любых экстенсивных свойств системы. Оно показывает, что при постоянных T и P и произвольном изменении состава раствора парциальные величины не являются полностью независимыми.

Для бинарного раствора уравнение (6.15) примет вид:

$$(1 - x)d\overline{v}_1 + x d\overline{v}_2 = 0. \tag{6.16}$$

Из этого уравнения вытекает графический метод определения парциальных мольных величин бинарных растворов, получивший название *метода отрезков*.

Рассмотрим бинарный раствор, обозначив какое-либо его экстенсивное свойство символом Z. Общее свойство Z одного моля этого раствора запишем в виде суммы экстенсивных свойств каждого компонента

$$Z = x\overline{Z}_1 + (1 - x)\overline{Z}_2. \tag{6.17}$$

Уравнение Гиббса – Дюгема для этого же свойства

$$x d\overline{Z}_1 + (1 - x)d\overline{Z}_2 = 0. \tag{6.18}$$

Продифференцировав (6.17) по x и учтя (6.18), получим следующие выражения для парциальных молярных величин компонентов бинарной смеси:

$$\overline{Z}_1 = Z - x\frac{\partial Z}{\partial x} \quad \text{и} \quad \overline{Z}_2 = Z + (1 - x)\frac{\partial Z}{\partial x}. \tag{6.19}$$

Нетрудно показать, что на диаграмме $Z - x$ (рис. 6.1) касательная к зависимости $Z = Z(x)$ отсекает на левой оси ординат отрезок, равный парциальной молярной величине $\overline{Z}_1$ в растворе концентрации x, а на правой — отрезок, равный $\overline{Z}_2$ в растворе той же концентрации.

Разность между парциальной мольной величиной компонента $\overline{Z}$ в растворе и молярной величиной Z^0 чистого компонента называется *относительной парциальной мольной величиной*

$$\Delta\overline{Z} = \overline{Z} - Z^0. \tag{6.20}$$

По физическому смыслу относительная парциальная мольная величина представляет собой изменение молярной величины при растворении одного моля компонента в растворе данной концентрации. В связи с этим $\Delta\overline{Z}$ называют просто парциальной мольной величиной растворения компонента (например, $\Delta\overline{H}$ — парциальная молярная теплота растворения).

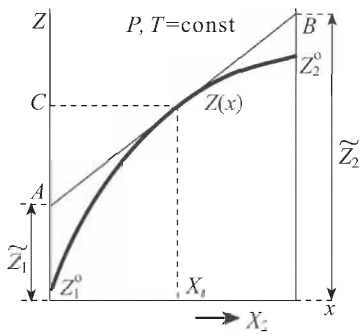


Рис. 6.1. Графический метод определения парциальных мольных величин $\overline{Z}_1$ и $\overline{Z}_2$

Отметим, что при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора тепловой эффект иногда называют *дифференциальной* теплотой растворения в отличие от *интегральной* теплоты, которая представляет собой тепловой эффект при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, которое требуется для создания данной концентрации. Для относительных парциальных мольных величин справедливы все уравнения, выведенные для чистых веществ, если заменить в них мольные величины парциальными мольными величинами.

Сведения о зависимости парциальных мольных величин от концентрации представляют первостепенный интерес для термодинамики растворов. Наименьшее количество экспериментальных данных требуется для термодинамической характеристики бинарных растворов. Но даже для этих систем зависимость $\overline{Z}$ от концентрации приобретает общность только в случае идеальных или бесконечно разбавленных растворов. Математический анализ уравнения Гиббса – Дюгема показывает, что существует небольшое число видов зависимости парциальных мольных величин от концентрации. Проще всего эти зависимости обнаруживаются в так называемых идеальных растворах.

6.2. Идеальные растворы

С термодинамической точки зрения раствор является *идеальным*, если соблюдаются следующие условия.

1. Изменение парциального мольного объема при образовании раствора не зависит от состава раствора:

$$\Delta\overline{v}_i = \overline{v}_i - v_i^0 = 0, \tag{6.21}$$

где $\overline{v}_i$ — парциальный мольный объем i-го компонента; v_i^0 — объем «чистого» компонента.

2. Парциальная мольная внутренняя энергия i-го компонента не зависит от концентрации при фиксированных T и P:

$$\Delta\overline{u}_i(T,\ P,\ x_i) = \overline{u}_i - u_i^0 = 0. \tag{6.22}$$

3. Парциальная мольная энтропия i-го компонента возрастает на такую же величину, как и при образовании идеальной газовой смеси:

$$\Delta\overline{s}_i(T,\ P,\ x_i) = \overline{s}_i(T,\ P,\ x_i) - s_i^0(T,\ P) = -R\ln x_i, \tag{6.23}$$

здесь $\overline{s}_i(T,\ P,\ x_i)$ — парциальная мольная энтропия i-го компонента; $s_i^0(T,\ P)$ — мольная энтропия чистого компонента.

Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из этих условий, называются *неидеальными*.

Для идеального раствора эти соотношения справедливы при всех концентрациях. Запишем изменения химического потенциала данного чистого компонента (состояние которого примем в качестве стандартного) при образовании раствора, учитывая вышеприведенные условия (6.21)–(6.23) и уравнение (2.33):

$$\mu_i(T,\ P,\ x_i) = \mu_i^0(T,\ P) + \Delta\mu_i = \\ = \mu_i^0(T,\ P) + P\Delta\overline{v}_i - T\Delta\overline{s_i} = \mu_i^0(T,\ P) + RT\ln x_i. \tag{6.24}$$

Таким образом, зависимость химического потенциала от состава идеального раствора имеет тот же вид, что и для идеального газа.

Приведем некоторые выражения для термодинамических характеристик одного моля раствора для идеального бинарного раствора, с учетом (6.21)–(6.24) и известных термодинамических соотношений:

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\overline{s}_i \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,\,n_j} = \overline{v}_i.$$

Мольный объем раствора равен

$$V_m = x_1\overline{v}_1 + x_2\overline{v}_2 = x_1\nu_1^0 + x_2\nu_2^0. \tag{6.25}$$

Энтальпия образования 1 моля раствора равна

$$H_m = x_1\overline{h}_1 + x_2\overline{h}_2 = x_1h_1^0 + x_2h_2^0. \tag{6.26}$$

Энтропия образования 1 моля раствора равна

$$S_m = x_1\overline{s}_1 + x_2\overline{s}_2 = x_1s_1^0 + x_2s_2^0 - R(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2). \tag{6.27}$$

Энергия Гиббса при образовании 1 моля раствора равна

$$G_m = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 = x_1\mu_1^0 + x_2\mu_2^0 + RT(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2). \tag{6.28}$$

Молярная изобарная теплоемкость идеального раствора равна

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = x_1 \left(\frac{\partial h_1^0}{\partial T}\right)_P + x_2 \left(\frac{\partial h_2^0}{\partial T}\right)_P = x_1 C_P^{01} + x_2 C_P^{02}. \qquad (6.29)$$

При статистическом рассмотрении эти соотношения получаются при условии, когда силы взаимодействия между молекулами и их размеры практически одинаковы. Когда это условие нарушается, то раствор называют *регулярным*. Разность термодинамических функций и параметров между идеальным и регулярным растворами приводит к появлению так называемых *избыточных потенциалов смешения*.

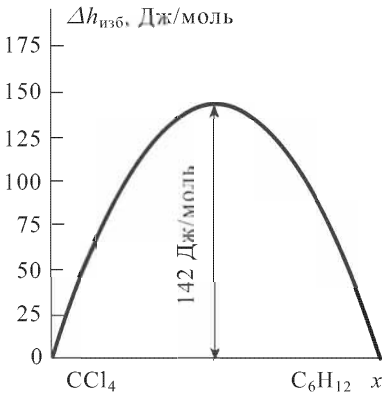


Рис. 6.2. Избыточная энергия Гиббса для раствора циклогексана в четыреххлористом углероде

На рис. 6.2 показан пример зависимости избыточной энергии Гиббса от концентрации регулярного раствора. Это так называемые *бесконечно разбавленные растворы*.

Основным признаком такого рода растворов является следующее соотношение для любой парциальной мольной величины $\overline{\varphi}_1$ растворителя

$$\lim_{x \to 1} \overline{\varphi}_1 = \varphi_1^0. \qquad (6.30)$$

В то же время, разумеется, что

$$\lim_{x \to 0} \overline{\varphi}_2 \neq \varphi_2^0. \qquad (6.31)$$

Это условие приводит к определенным трудностям в интерпретации экспериментальных результатов методами термодинамики.

6.3. Равновесие жидкость – пар разбавленных растворов

Закон Рауля. Ранее, в связи с уравнением Клапейрона – Клаузиуса, мы рассмотрели зависимость давления пара чистого вещества от температуры. Допустим, что растворитель находится в равновесии со своим паром при некоторой температуре T. Если мы теперь растворим в жидкой фазе растворителя какое-нибудь вещество, то для сохранения равновесия давление пара должно измениться. Если первоначальное давление пара растворителя было P, то после добавления растворяемого вещества стало $P + \Delta P$. При этом ΔP имеет отрицательный знак в силу хотя бы того, что количество молекул растворителя в растворе уменьшается, а, следовательно, уменьшается и давление пара растворителя над раствором, т. е. в паровую фазу выходят меньшее число частиц растворителя, чем в чистом растворителе. В новом состоянии равновесия химический потенциал растворителя μ так

же, как и в чистом состоянии, одинаков как в жидкой, так и в газообразной фазах, т. е.

$$\mu_1^s = \mu_1^g. \tag{6.32}$$

Если считать, что концентрация растворенного вещества мала, то очевидно, что и изменение давления пара ΔP растворителя над раствором будет малым. Поэтому можно написать разложение

$$\mu_1^s(P + \Delta P,\, T,\, x_1,\, \dots) = \mu_1^g(P,\, T) + RT \ln x_1^s + v_1^s \Delta P + \dots \tag{6.33}$$

Подставляя это выражение в (6.32) и учитывая, что при $x = 1$ $\Delta\mu_0 = 0$, получим

$$\Delta P = \frac{RT}{v_1^g - v_1^s} \ln \frac{x_1^s}{x_1^g}. \tag{6.34}$$

Если далее предположить, что пар ведет себя как идеальный газ, т. е. справедливо $v_1^g = RT/P$, и парциальным мольным объемом в конденсированной фазе можно пренебречь ($v_1^s \ll v_1^g$), а также предположить, что растворенное вещество является нелетучим, то, разлагая логарифм в формуле (6.34) в ряд Тейлора

$$\ln x_1^s = \ln(1 - x_2^s) = -x_2^s + \dots, \tag{6.35}$$

получим выражение для относительного понижения давления пара растворителя над раствором:

$$\frac{\Delta P}{P} = x_2^s. \tag{6.36}$$

Формула (6.36) предложена Раулем (1888 г.) и носит название **закон Рауля**. Он представляет собой первую простую проверку области приближений, лежащих в основе теории разбавленных растворов.

Физический смысл закона Рауля состоит в том, что растворяя какое-либо вещество в данном растворителе, мы понижаем его концентрацию в единице объема, и тем самым понижаем давление пара растворителя над раствором. В результате чего равновесие между жидкостью и паром должно устанавливаться при меньшей концентрации пара, т. е. при меньшем давлении пара растворителя.

Для бинарной смеси закон Рауля обычно записывают в виде

$$\frac{\Delta P}{P} = x_2 \quad \text{и} \quad P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0(1 - x_2) \tag{6.37}$$

Здесь x_1, x_2, P и P_1^0 — соответственно мольные доли растворителя, растворенного вещества, давление пара растворителя над раствором и над чистым растворителем.

Закон Рауля получен в предположении постоянства температуры и общего давления, т. е. $P = \sum p_i = \text{const}$, что означает, что все компоненты в чистом виде (в случае многокомпонентного раствора) должны иметь одинаковые парциальные давления, что для реальных растворов невыполнимо.

Однако если общее давление невелико, а парциальные давления компонентов могут отличаться друг от друга, то закон Рауля справедлив и в этом случае, что в свою очередь означает неравенство концентрации того или иного вещества в жидкой и газообразной фазах.

Найдем для этого случая состав пара и равновесной с ним жидкости. Пусть для бинарного идеального раствора пар представляет смесь идеальных газов первого и второго компонентов. По закону Рауля уравнение зависимости общего давления пара раствора от состава жидкости выразим в виде

$$P = p_1^0 - x_2^s(p_1^0 - p_2^0). \tag{6.38}$$

Согласно закону Дальтона, мольная доля 2-го компонента в газовой фазе $x_2^g = p_2^g/P$. Для бинарной системы можно записать, что

$$x_2^g = \frac{p_2^g}{P} = \frac{x_2^s p_2^0}{p_1^0 - x_2^s(p_1^0 - p_2^0)} = \frac{x_2^s}{p_1^0/p_2^0 - x_2^s(p_1^0/p_2^0 - 1)}. \tag{6.39}$$

Если

$$p_1^0 = p_2^0, \quad \text{то} \quad x_2^g = x_2^s;$$
$$\frac{p_1^0}{p_2^0} < 1, \quad \text{то} \quad x_2^g > x_2^s;$$
$$\frac{p_1^0}{p_2^0} > 1, \quad \text{то} \quad x_2^g < x_2^s.$$

Таким образом, даже для идеального бинарного раствора газовая фаза обогащается более легко летучим компонентом (рис. 6.3). Для описания реальных растворов используют не давление, а летучесть. В этом случае закон Рауля будет выглядеть так:

$$f_i = f_i^0 x_i. \tag{6.40}$$

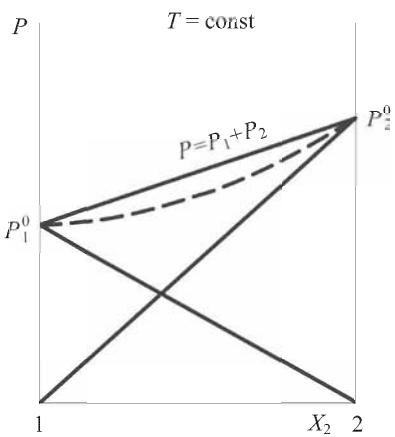


Рис. 6.3. Парциальное и общее давление пара бинарного раствора

Закон Генри. В 1802 г. Генри, изучая растворимость газов в жидкостях, обнаружил, что количество поглощенного газа увеличивается в прямой пропорциональности с давлением газа над раствором. Дальнейшие эксперименты подтвердили это наблюдение. Покажем это с помощью тех же приближений, которые были сделаны при обосновании закона Рауля.

Продифференцируем закон Рауля (6.37). В результате будем иметь

$$dp_1 = -p_1^0 dx_2. \tag{6.41}$$

Из уравнения Гиббса – Дюгема, записанного в виде

$$x_1 d\ln p_1 + x_2 d\ln p_2 = 0, \tag{6.42}$$

и (6.41) получим выражение

$$d\ln p_2 = (dx_2/x_2) d\ln x_2, \tag{6.43}$$

которое после интегрирования обращается в уравнение

$$p_2 = K x_2, \tag{6.44}$$

называемое **законом Генри**. (Здесь K — *константа Генри*, обычно приводимая во всех справочниках по термодинамическим свойствам веществ). Константа Генри не является свойством только растворенного вещества или растворителя. Она является свойством данного раствора и должна определяться экспериментально на основе исследования летучести хотя бы при одной концентрации.

Смысл уравнения Генри может быть легко понят из графика (рис. 6.4). Здесь линии *1* и *2* изображают летучести обоих компонентов в зависимости от их концентрации в реальном растворе. Линии *3*, *4* соответствуют случаю идеального раствора, подчиняющегося закону Рауля при всех концентрациях. В соответствии с уравнением (6.44), давление пара растворенного вещества в разбавленном реальном растворе при малых x должно определяться касательной к кривой *2* реального раствора с тангенсом наклона равным K. Отсюда можно заключить, что определение свойств реальных, но сильно разбавленных растворов, может быть получено довольно просто, и в ряде случаев применение соотношений для разбавленных растворов может оказаться вполне удовлетворительным приближением.

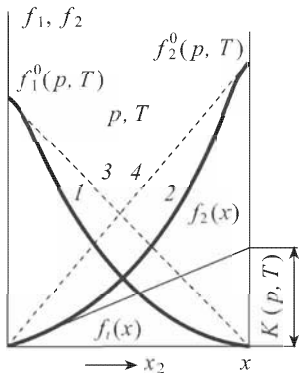


Рис. 6.4. Летучесть компонентов бинарного раствора

6.4. Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях

Задача о растворимости в принципе является задачей о фазовом равновесии. Однако при внимательном рассмотрении этого вопроса появляются достаточно большие сложности, связанные с тем, что в начальный момент

растворения того или иного вещества этот процесс происходит в чистом растворителе, но уже при достаточно малых концентрациях растворение вещества происходит в растворе. В связи с этим давление пара, например, растворителя над раствором изменяющейся концентрации будет величиной переменной. Следовательно, равновесное состояние двух компонентов будет осуществляться при разных давлениях пара над раствором. Если же растворяемое вещество само летуче, то ситуация еще более усложняется.

Однако принимая приближения бесконечно разбавленного раствора, все же удается получить термодинамические соотношения, связывающие растворимость веществ с параметрами системы.

Растворимость газов в жидкостях. Условиями равновесия в системе, наряду с равенством температуры и давлений в обеих фазах, является равенство химических потенциалов каждого из компонентов раствора в каждой из фаз, т. е.

$$\mu_1'(T,\, P,\, x^s) = \mu_1''(T,\, P,\, x^g), \tag{6.45 а}$$

$$\mu_2'(T,\, P,\, x^s) = \mu_2''(T,\, P,\, x^g). \tag{6.45 б}$$

При заданных T и P эти уравнения в принципе решают задачу — они в неявном виде содержат искомую зависимость $x^s(T,\, P)$. Однако в явном виде решение осложняется вследствие того, что требуются экспериментальные данные, относящиеся к исследуемому раствору. Учитывая, что в большинстве случаев растворимость газов в жидкостях достаточно мала, то в первом приближении можно считать растворы газов в жидкостях бесконечно разбавленными и применять закон Генри. Тогда для определения растворимости газа в жидкости, используя уравнение (6.44), получим

$$x_2^s = \frac{p_2(T,\, P,\, x_2^g)}{K(T,\, P)}. \tag{6.46}$$

Естественно, что формула (6.46) строго справедлива только для бесконечно разбавленных растворов. Необходимо также помнить, что константа Генри $K(T,\, P)$ существенно зависит от давления, и пренебрежение этой зависимостью приводит к значительным отклонениям вычисленных значений от экспериментально полученных. Учтя эту зависимость, можно получить совпадающие с экспериментом величины растворимости газа.

Рассмотрим теперь зависимость растворимости газа в жидкости от температуры в условиях полного насыщения. Условие (6.45) сохраняется при всех температурах. Запишем полный дифференциал химического потенциала в жидкой и газообразной фазах, сохраняя постоянным общее давление P, в виде

$$\left(\frac{\partial \mu_2^s}{\partial T}\right)_{P,\, x_{\text{нас}}} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^s}{\partial x}\right)_{T,\, P} dx = \left(\frac{\partial \mu_2^g}{\partial T}\right)_P dT. \tag{6.47}$$

(Считаем, что жидкость, в которой растворяется газ, нелетуча; поэтому газовая фаза состоит только из данного вещества, помеченного нижним

индексом «2»). Разделим обе части уравнения (6.47) на dT и учтем, что $\left(\frac{\partial \mu_2^s}{\partial T}\right)_P = -\overline{s}_2^s$, а $\left(\frac{\partial \mu_2^g}{\partial T}\right)_P = -\overline{s}_2^g$. Тогда

$$-\overline{s}_2^s + \left(\frac{\partial \mu_2^s}{\partial x}\right)_{T,\,P}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P,\,\text{нас}} = -\overline{s}_2^g. \tag{6.48}$$

В приближениях бесконечно разбавленного раствора можно считать, что $d\mu_2^s = RTd\ln x_2^s$; учитывая это, запишем (6.48) относительно

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P,\,\text{нас}} = \frac{\overline{s}_2^s - \overline{s}_2^g}{RT\left(\frac{\partial \ln x_2^s}{\partial x}\right)_{T,\,P}}. \tag{6.49}$$

Поскольку переход вещества из газовой фазы в раствор есть фазовый переход, то $\overline{s}_2^s - \overline{s}_2^g = \frac{\overline{Q}}{T}$ (где $\overline{Q}$ — дифференциальная теплота фазового перехода (растворения) газа в насыщенный раствор.

Учитывая, что $dx = xd\ln x$ и для разбавленных растворов справедливо $\left(\frac{\partial \ln x_2^s}{\partial \ln x}\right)_{P,\,\text{нас}} = 1$, получаем зависимость растворимости газа от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{P,\,\text{нас}} = \frac{\overline{Q}}{RT^2}. \tag{6.50}$$

Разделив переменные и проинтегрировав в интервале температур $T_1 - T_2$, получим окончательное уравнение

$$\ln\frac{x'}{x''} = \frac{\overline{Q}(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}. \tag{6.51}$$

Растворимость твердых веществ. Твердые вещества так же, как и газы не могут беспредельно растворяться в жидкостях. При достижении определенной концентрации растворение прекращается. Устанавливается равновесие между твердой и жидкой фазами. Раствор, находящийся в равновесии с твердым веществом, называется *насыщенным*. Поскольку условие равновесия выражается в равенстве химических потенциалов растворенного компонента в растворе и в твердой фазе, то

$$\mu_{\text{нас}}(T,\,P,\,x) = \mu_{\text{тв}}(T,\,P). \tag{6.52}$$

Используя тот же метод, с помощью которого мы рассмотрели ранее растворимость газов, получим уравнение растворимости твердых веществ в зависимости от температуры

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{P,\,\text{нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2}\right)_{P,\,T}}, \tag{6.53}$$

где $\overline{Q}_2$ — дифференциальная теплота растворения твердого вещества в данной жидкости.

Для идеального раствора уравнение (6.53) упрощается

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{P,\text{ нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2}. \tag{6.54}$$

Это уравнение было эмпирически получено Шредером в 1890 г. и носит его имя. Растворение твердого тела можно представить как два последовательно протекающих процесса: 1) плавление твердого вещества и 2) смешение двух жидкостей. В случае идеальных растворов теплота смешения равна нулю, и тогда величина $\overline{Q}_2 = \Delta H_{2\text{ пл}} = \lambda_{2\text{ пл}}$ и не зависит от выбора растворителя. Следовательно, (6.54) можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{P,\text{ нас}} = \frac{\lambda_{2\text{ пл}}}{RT^2}. \tag{6.55}$$

Считая, что теплота плавления не зависит от температуры, уравнение (6.55) можно проинтегрировать. В результате оно примет форму уравнения Клапейрона – Клаузиуса, т. е. зависимость логарифма растворимости твердого тела от обратной температуры есть прямая линия, тангенс наклона которой в этих координатах определяется теплотой плавления растворяемого вещества.

В уравнения (6.54) и (6.55) не входят величины, характеризующие растворитель, из чего следует, что идеальная растворимость вещества не зависит от природы растворителя.

Зависимость растворимости твердых веществ от давления. Обычные представления о малом влиянии давления на растворимость твердых веществ справедливы лишь в области малых давлений. В настоящее время диапазон давлений расширился до нескольких тысяч атмосфер, и оказалось, что пренебрегать влиянием давления стало уже невозможно. Естественно, что основные закономерности необходимо рассмотреть на простейших системах бесконечно разбавленного или идеального растворов.

Применим ту же схему вывода зависимости растворимости от давления, которая была применена для температурной зависимости. Продифференцируем (6.52) для насыщенного раствора по давлению:

$$\left(\frac{\partial \mu_{2\text{ нас}}}{\partial P}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial \mu_{2\text{ нас}}}{\partial x}\right)_{P,T}\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_{T\text{ нас}} = \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial P}\right)_T, \tag{6.56}$$

учитывая, что $\left(\frac{\partial \mu_{2\text{ нас}}}{\partial P}\right)_{T,x} = \overline{v}_{2\text{ нас}}$ и $\left(\frac{\partial \mu_{2\text{ тв}}}{\partial P}\right)_T = v^0_{2\text{ тв}}$ — парциальный мольный объем растворенного вещества в данном растворе и мольный объем этого же вещества в твердой фазе. Подставив эти соотношения в (6.56)

и сделав те же самые преобразования, что и при выводе формул (6.53) и (6.54), получим окончательно **уравнение Планка – ван-Лаара**:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_{T\,\text{нас}} = -\frac{\Delta\overline{v}_2}{RT}. \qquad (6.57)$$

Разность $\Delta\overline{v}_2 = \overline{v}_{2\text{нас}} - v^0_{2\,\text{тв}}$ есть прирост объема при растворении моля твердого вещества в его насыщенном растворе.

6.5. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов

Эбуллиоскопия. Кипение — это процесс интенсивного парообразования, характеризующийся непрерывным возникновением и ростом внутри жидкости пузырьков пара. Основными особенностями этого типа фазовых превращений является резкая зависимость температуры кипения от внешнего давления и наличия различных растворенных веществ и различие в составах жидкой и парообразной фаз. Основной характеристикой процесса кипения является его температура кипения.

Температурой кипения раствора называется температура, при которой жидкий раствор с данной концентрацией растворенного вещества при равновесии образует пар, давление которого равно внешнему давлению. Здесь мы рассмотрим кипение жидких растворов нелетучих веществ, влияние которых проявляется в первую очередь в изменении температуры кипения.

Прямым следствием понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором (закона Рауля) является то, что температура кипения раствора должна быть выше, чем для чистого растворителя. На рис. 6.5 изображены зависимости давления насыщенного пара растворителя (*1*) и растворов разной концентрации нелетучего вещества (*2* и *3*). Из рисунка видно, что температура кипения раствора *2*, отвечающая точке пересечения изобары P_0 (внешнее давление), всегда выше температуры кипения T_0 чистого растворителя. Разность $\Delta T = T - T_0$, очевидно, тем больше, чем больше мольная доля растворенного нелетучего вещества. Термодинамику фазовых переходов при кипении и замерзании нагляднее всего можно представить, изображая графически зависимость химического потенциала растворителя от температуры и

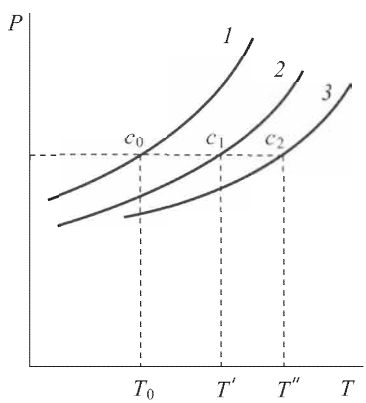


Рис. 6.5. Давление насыщенного пара растворителя над растворителем (кривая *1*) и над растворами (кривые *2* и *3*)

концентрации растворенного вещества при постоянном давлении $P = \text{const}$ (указание на постоянство давления очень важно потому, что температурный интервал между точками плавления (замерзания) и кипения определяется обязательно при одном и том же внешнем давлении P_0).

Зависимость химического потенциала от температуры для чистого вещества (в данном примере — растворителя), будучи представлена графически, имеет три кривые, соответствующие твердому, жидкому и газообразному состояниям (рис. 6.6).

Поскольку $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\overline{s}$, а $s^{\text{тв}} < s^{\text{жидк}} < s^{\text{газ}}$, то углы наклона касательных к зависимости $\mu = \mu(T)$ будут увеличиваться по мере повышения температуры (энтропия зависит от температуры), а в точках фазового перехода претерпевать изломы, так как при этом энтропия меняется скачком.

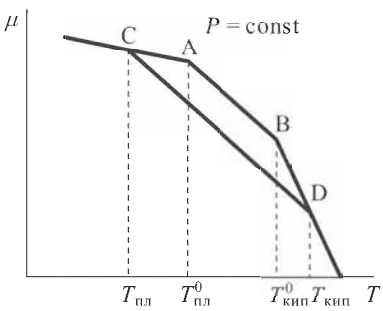


Рис. 6.6. Зависимость химического потенциала растворителя от температуры

Точка A характеризуется фазовым переходом — плавлением растворителя; ей соответствует температура плавления $T^0_{\text{пл}}$. Точка B соответствует процессу испарения с температурой кипения $T^0_{\text{кип}}$.

Химический потенциал растворителя при образовании раствора, в соответствии с теорией идеальных растворов, понижается на величину $RT \ln x_1$ (согласно (6.24) под знаком логарифма должна стоять активность растворителя $a_1 = p_1/p_{01}$). Однако по закону Рауля (6.37) для разбавленных растворов можно вместо активности записать $x_1 = p_1/p_{01}$. Поэтому кривая $\mu^{\text{р-ра}} = \mu(T)$ для раствора пойдет ниже соответствующей зависимости для чистого растворителя. Точки пересечения этой кривой с зависимостями $\mu = \mu(T)$ для твердой и газообразной фаз чистого растворителя C и D указывают соответственно на температуры кристаллизации $T_{\text{пл}}$ и кипения $T_{\text{кип}}$ раствора. Из графика видно, что температура плавления (кристаллизации) понижается при добавлении растворенного вещества, а температура кипения повышается. При этом по абсолютной величине $\Delta T_{\text{пл}} > \Delta T_{\text{кип}}$ и адекватны экспериментальным данным для реальных растворов.

Запишем уравнение Клапейрона–Клаузиуса для процесса испарения в интегральной форме, используя (4.10):

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta h^{\text{исп}} \Delta T}{R T_1^0 T}. \qquad (6.58)$$

Здесь p_1^0, p_1, T_1^0, T_1 и $\Delta h^{\text{исп}}$ — соответственно, давление насыщенного пара, температура кипения растворителя и раствора и мольная теплота испарения чистого растворителя.

Применяя закон Рауля в виде: $x_1 = (1 - x_2) = p_1/p_1^0$, разлагая $\ln(1 - x_2) = -x_2 - x_2/2 - \ldots$, ограничившись первым членом разложения и полагая, что при малых ΔT произведение $T_1^0 T = (T_1^0)^2$, получим следующее уравнение:

$$x_2 = \frac{\Delta h^{\text{исп}} \Delta T}{R\left(T_1^0\right)^2}. \tag{6.59}$$

Мольная доля растворенного вещества по причине ее малой величины может быть представлена как $x_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{n_2 M_1}{\omega_1}$, где ω_1 и M_1 — соответственно навеска растворителя и его молекулярная масса.

Если навеска растворителя равна $\omega_1 = 1000$ г, $n_2/1000 = m_2$ (моляльность) и $\Delta h^{\text{исп}}/M_1 = \lambda_1$ (удельная теплота испарения растворителя), то окончательно получим формулу для определения повышения температуры кипения раствора в зависимости от моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{R\left(T_{1\,\text{кип}}^0\right)^2}{\lambda_1 1000} m_2 = E m_2. \tag{6.60}$$

Величина $E = \dfrac{R\left(T_{1\,\text{кип}}^0\right)^2}{\lambda_1 1000}$ носит название *эбуллиоскопической постоянной* (для воды $E = 0,52\,^\circ$C, для бензола $E = 2,27\,^\circ$C); она является постоянной для данного растворителя и не зависит от вида растворенного вещества. Формально это величина, равная повышению температуры кипения раствора одного моля вещества в 1000 г растворителя и часто называется молекулярным повышением температуры кипения. В действительности же уравнение (6.60) перестает быть правильным при высоких концентрациях растворенных веществ, поскольку в основу этого уравнения положены приближения разбавленных растворов, а также в связи с математическими упрощениями, сделанными при его выводе.

Уравнение (6.60) успешно применяется для определения молекулярной массы растворенного вещества в разбавленных растворах, поскольку мольную долю растворенного вещества можно выразить через его навески и навески растворителя. Тогда искомая молекулярная масса M_2 растворенного вещества будет равна

$$M_2 = \frac{R\left(T_{1\,\text{кип}}^0\right)^2 M_1}{\lambda_1^{\text{исп}} \Delta T_{\text{кип}}} \frac{\omega_2}{\omega_1}. \tag{6.61}$$

Этот метод, использующий уравнение (6.61) для определения молекулярной массы растворенного нелетучего вещества, носит название *эбуллиоскопии*.

Говоря о пределах применимости уравнений (6.60) и (6.61), следует отметить, что у многих растворов двух жидкостей пар растворителя часто можно полагать свободным от растворенного вещества, если температура

кипения растворителя ниже температуры кипения растворенного вещества более, чем на $100-200\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Криоскопия. Процессы кристаллизации растворителя из растворов в общих чертах достаточно хорошо известны. Поэтому здесь на них мы останавливаться не будем. Покажем лишь, как решается наиболее важная в практическом отношении задача нахождения зависимости между концентрацией растворенного вещества и температурой затвердевания (кристаллизации) раствора. Связь между химическими потенциалами растворителя в двух сопряженных фазах — жидкой и твердой — определяется общими условиями равновесия, т. е.

$$\mu_1^{\text{ж}}(T,\,P,\,x) = \mu_1^{\text{тв}}(T,\,P). \tag{6.62}$$

Особенность уравнения (6.62) состоит в том, что мольная доля первого компонента (растворителя) в твердой фазе равна единице. Часто эту фазу называют фазой постоянного состава. Используя уравнение Шредера (6.54) или (6.55) и такую же процедуру, которую мы применяли для определения повышения температуры кипения разбавленных растворов, получим следующее уравнение:

$$\Delta T_{\text{затв}} = \frac{R\left(T^0_{1\,\text{пл}}\right)^2}{\rho 1000} m_2 = K m_2. \tag{6.63}$$

Здесь $\dfrac{R\left(T^0_{1\,\text{пл}}\right)^2}{\rho 1000} = K$ — *криоскопическая постоянная*; $\rho = \Delta h_1^{\text{пл}}/M_1$ — удельная теплота плавления растворителя с молекулярной массой M_1.

Величина криоскопической постоянной не зависит от вида растворенного вещества, а является функцией природы данного растворителя (для воды криоскопическая постоянная равна $1,85\,^{\circ}\mathrm{C}$, для бензола — $5,5\,^{\circ}\mathrm{C}$).

Уравнение (6.63) часто используется подобно тому, как это делается в эбуллиоскопии для определения относительной молекулярной массы растворенного вещества. Методика определения молекулярной массы растворенного вещества по понижению температуры затвердевания разбавленных растворов носит название *криоскопии*.

Выражение для определения относительной молекулярной массы M_2 сразу получается из уравнения (6.63)

$$M_2 = \frac{R(T^0_{1\,\text{пл}})^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{пл}} \Delta T_{\text{затв}}} \frac{\omega_2}{\omega_1}. \tag{6.64}$$

На основе уравнения (6.63) понижение температуры затвердевания может с успехом быть использовано для определения активности компонента.

Выше были рассмотрены свойства разбавленных растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества. Растворенное вещество в этих уравнениях выступало только в виде числа молекул. Такие свойства, которые зависят только от природы растворителя, называются коллигативными.

Легко показать, что в случае слабых растворов, когда число молекул растворенного вещества n_2 стремится к нулю, в уравнение для химического потенциала растворителя не входит энергия взаимодействия U_{12} и U_{22} в формуле (6.4). В самом деле, поскольку энтропия раствора равна

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \Gamma = k_{\mathrm{B}} \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} = k_{\mathrm{B}} (N \ln N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2), \quad (6.65)$$

(где $N = n_1 + n_2$), то, выразив энергию Гельмгольца формулами (6.4) и (6.65) и взяв от полученного выражения производную по числу молекул растворителя n_1, найдем значение химического потенциала растворителя в данном растворе:

$$\mu_1 = \frac{1}{2N^2}(U_{11} n_1^2 + U_{22} n_2^2 + U_{12} n_1 n_2) - \\ - \frac{1}{N}(U_{11} n_1 - U_{12} n_2) - k_{\mathrm{B}} T (\ln N - \ln n_1). \quad (6.66)$$

При $n_2 \ll n_1$ третье слагаемое в (6.66) можно заменить на

$$\ln N - \ln n_1 = -\ln \frac{n_1}{N} = -\ln x_1 = -\ln (1 - x_2) \approx x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}.$$

Тогда химический потенциал растворителя в разбавленном растворе будет иметь вид

$$\mu_1 = -\frac{1}{2} U_{11} - k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{n_2}{n_1}, \quad (6.67)$$

т. е. зависеть только от числа частиц растворенного вещества.

Таким образом, изменение химического потенциала растворителя в разбавленном растворе связано лишь с энтропийным эффектом и является универсальным, что и приводит к появлению ряда законов разбавленных растворов, т. е. коллигативных свойств (криоскопия, эбуллиоскопия, осмос и др.).

6.6. Мембранное равновесие. Осмос

Равновесное состояние в растворах осуществляется при обязательном равенстве температуры и давления во всех частях всех сосуществующих фаз, составляющих данную систему, а также постоянства состава во всех участках данной фазы.

При наличии разности химических потенциалов между участками одной фазы или между разными фазами компоненты системы диффундируют в направлении падения своих химических потенциалов до тех пор, пока эта разность не будет ликвидирована, т. е. пока не установится равновесие. Таким образом, необходимым условием для достижения подобного

равновесия является возможность свободного и беспрепятственного перехода всех компонентов системы из одной фазы в другую, из одного участка в другой.

Если же отдельные части системы разделены перегородками, которые непроницаемы для некоторых компонентов, то сосуществующие фазы могут находиться при разных давлениях, а равенство химических потенциалов установится только для тех компонентов, которые могут беспрепятственно переходить через перегородку (мембрану). Так, если U-образный сосуд перекрыт мембраной M (рис. 6.7), по одну сторону которой находится, например, водный раствор какого-либо вещества, а по другую — чистый растворитель (вода), то вода будет переходить в ту часть сосуда, в которой находится раствор, если мембрана проницаема для молекул воды. Такой переход через мембрану называется *осмосом*, а сила (приходящаяся на единицу площади и заставляющая растворитель переходить через перегородку в раствор) называется *осмотическим давлением*. Вследствие осмоса уровень раствора повысится, создавая дополнительное давление, препятствующее осмосу.

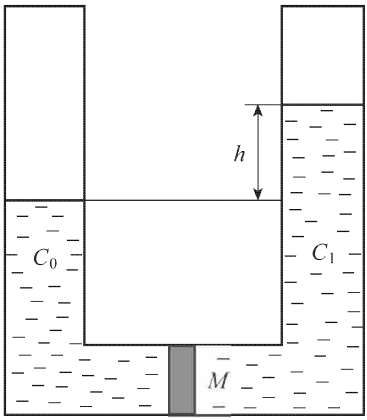


Рис. 6.7. Ячейка для исследования осмотического давления

При некоторой высоте столба раствора h дополнительное давление достигает такой величины, при которой осмос прекращается, т. е. устанавливается равновесие между раствором и чистым растворителем. Увеличивая извне давление над раствором, можно заставить растворитель из раствора переходить в половину сосуда с чистым растворителем. При этом концентрация раствора будет возрастать до тех пор, пока не достигнет значения, соответствующего увеличенному давлению, и установится новое равновесие между растворителем и раствором.

Реально измеряемой величиной давления является гидростатическое давление h. Поэтому осмотическое давление можно определить как дополнительное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него растворителя через перегородку.

Рассмотрим мембранное равновесие с позиции термодинамики разбавленных растворов. Растворитель и раствор, разделенные перегородкой, представляют собой две фазы, один из компонентов которой свободно переходит из одной фазы в другую. Значит, в обеих фазах он должен иметь одинаковый химический потенциал. В чистом растворителе его химический потенциал зависит только от внешних параметров T и P, в растворе же его значение меняется с изменением концентрации и давления, которое складывается из первоначального давления и дополнительного гидростатического

давления, равного осмотическому. Поскольку система находится в равновесии (по растворителю), то изменение химического потенциала растворителя равно нулю. Запишем это в виде полного дифференциала химического потенциала растворителя

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,\,P} dx + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,\,x} dP = 0. \tag{6.68}$$

Используя известные соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,\,P} = RT\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x}\right)_{T,\,P}, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,\,x} = \overline{v}_1,$$

получим уравнение

$$RT\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x}\right)_{T,\,P} dx + \overline{v}_1 dP = 0. \tag{6.69}$$

Решая уравнение (6.69) относительно P, считая, что парциальный мольный объем растворителя не меняется, интегрируем это уравнение от состояния чистого растворителя $x_1 = 1\,(a_1 = 1)$ и $P_1 = P_{01}$ до концентрации «x» и давления $P = P_{01} + \pi$.

В результате имеем

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{v}_1} \ln a_1. \tag{6.70}$$

Это точное термодинамическое уравнение осмотического давления π — определяемого как дополнительное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление растворителя в раствор через мембрану.

Подставив в (6.70) вместо $a_1 = P_1/P_{01}$ и учитывая закон Рауля, а также разложение $\ln(1 - x_1) \approx -x_2$, и так как $\overline{v}_1 n_1 = v_1$ и $c_2 = n_2/n_1$, получим уравнение

$$\pi = \frac{RT}{\overline{v}_1} x_2 \approx \frac{RT}{\overline{v}_1}\frac{n_2}{n_1} = c_2 RT, \tag{6.71}$$

называемое **уравнением Вант-Гоффа**.

Уравнение Вант-Гоффа справедливо только для очень разбавленных растворов. Повышение концентрации растворенного вещества ведет к отклонению от этого уравнения, и в таком случае уравнение Вант-Гоффа должно быть заменено более точным термодинамическим уравнением (6.70).

Величина осмотического давления реального раствора больше значения π идеального раствора. Отношение между этими величинами растет с увеличением концентрации раствора. Отклонение реального раствора от идеального $\pi/\pi_{\text{ид}} = g$ называют *осмотическим коэффициентом*. Если ввести g в уравнение для идеального раствора, то рассчитанная по такому

уравнению величина осмотического давления π будет отвечать реальному раствору

$$\pi = -g\frac{RT}{\overline{v}_1}\ln x_1. \tag{6.72}$$

Сравнивая это уравнение с (6.70), можно установить связь между осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности растворителя в растворе, т. е.

$$\pi = -g\frac{RT}{\overline{v}_1}\ln x_1 = -\frac{RT}{\overline{v}_1}\ln a_1 = -\frac{RT}{\overline{v}_1}\ln(x_1\gamma_1). \tag{6.73}$$

Откуда соотношение между осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности получает вид

$$\ln\gamma_1 = (g-1)\ln x_1. \tag{6.74}$$

Мы видим, что осмотический коэффициент и коэффициент активности являются различными, но связанными между собой мерами отклонения реального раствора от идеального. Отличие это состоит в том, что теперь мы изменили не аргумент n_1 или x_1 на a_1, как раньше, а изменили вид функции. Например, химический потенциал в этом случае должен записаться как

$$\mu = \mu^0 + gRT\ln n_1. \tag{6.75}$$

Осмотический коэффициент удобен тем, что, введя его как множитель для некоторых свойств идеального раствора, тем самым учитываем отклонение свойств реального раствора от идеального. Кроме того, накоплен большой экспериментальный материал по величинам осмотического коэффициента разных растворителей, и пренебрегать этими данными вряд ли разумно.

6.7. Молекулярная теория растворов

Основной задачей молекулярной теории растворов является расчет термодинамических функций и уравнений состояния на основе данных о свойствах веществ, составляющих раствор. Математически задача сводится к расчету статистического интеграла в случае классической статистики Максвелла – Больцмана или суммы по состояниям в случае квантовой статистики:

$$\int \exp(-\varepsilon/k_{\text{B}}T)d\varepsilon = \sum e^{-\varepsilon/k_{\text{B}}T}. \tag{6.76}$$

Исследование рассеяния рентгеновских лучей привело к обнаружению у жидкостей следов кристаллической структуры вблизи некоторого заранее выбранного центрального атома или молекулы. Поэтому для описания

структуры жидкого состояния естественно использовать функцию распределения, которую можно определить следующим образом. Пусть наблюдатель как бы находится в центре какой-либо молекулы внутри объема жидкости. На расстоянии одного молекулярного диаметра он увидит примерно 9–10 «соседей» (в твердом теле с плотной упаковкой таких соседей ~ 12). Первая сфера молекул окружена второй более несовершенной сферой, а та в свою очередь следующей, еще более несовершенной. На большом расстоянии от выбранной молекулы плотность переходит в среднюю объемную плотность. Следовательно, изменения плотности могут быть описаны некоторой функцией $g(r)$, называемой *радиальной функцией распределения*, которая, в принципе, является ключом к проблеме жидкого состояния. Ее также называют корреляционной функцией. Эта функция играет важную роль в силу следующих причин.

1. Она может быть непосредственно измерена с помощью, например, рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов.
2. Если вид $g(r)$ и вид межчастичного потенциала $\varphi(r)$ известны, то тем самым определены все равновесные свойства системы.
3. Функции $g(r)$ и $\varphi(r)$ связаны интегральными уравнениями, которые могут быть решены в определенных приближениях.

Если представить, что некоторая частица системы фиксирована, то в интервале от r до $r + dr$ (т. е. в сферическом слое dr) вероятность обнаружения частицы будет равна

$$d\omega(r) = \frac{dv}{v} = \frac{4\pi r^2 dr}{v} \tag{6.77}$$

при отсутствии корреляции в расположении частиц (т. е. распределение частиц полностью хаотично). Корреляции в распределении частиц по объему состоят в том, что вероятность некоторого положения частицы зависит от расположения других частиц. В кристалле положение частиц почти полностью упорядочено. Поэтому вероятность нахождения двух частиц на расстоянии r друг от друга уже не определяется формулой (6.77), а зависит от их взаимного расположения, т. е. определяется функцией распределения $g(r)$. Тогда (6.77) с учетом $g(r)$ запишется в виде

$$d\omega(r) = g(r)\frac{4\pi r^2 dr}{v}. \tag{6.78}$$

Если корреляция полностью отсутствует, то $g(r) = 1$. Для кристаллов $g(r)$ характеризуется наличием отдельных пиков, между которыми $g(r) = 0$. Для жидкости $g(r)$ изображается в виде плавной кривой с наличием экстремальных значений $g(r)$ на небольших расстояниях r. Считается, что первый пик характеризует радиус первой координационной сферы, второй пик — второй и т. д. Число частиц в первой координационной сфере называют *координационным числом*. Если известна радиальная функция распределения $g(r)$, то координационное число можно рассчитать.

Пусть N — среднее число частиц в единице объема v, тогда

$$dN(r) = (N-1)d\omega(r) = (N-1)4\pi r^2 dr, \tag{6.79}$$

(здесь $N-1$ свидетельствует о том, что рассматриваются все частицы кроме центральной). Тогда в сферическом слое толщиной dr число частиц составит

$$n = \int (N-1)d\omega(r) \cong 4\pi(N/v) \int g(r)r^2 dr. \qquad (6.80)$$

Поскольку корреляционная функция $g(r)$ зависит от температуры, то и n также зависит от температуры. Понижение температуры ведет к появлению на кривой $g(r)$ резких максимумов, свидетельствуя об увеличении степени ближней упорядоченности. Наибольшая упорядоченность в жидкостях наблюдается при температурах, близких к температуре кристаллизации. Однако это вовсе не означает, что в жидком состоянии упорядоченность повторяет таковую в кристалле. В кристалле расстояние между соседями строго детерминировано (задано), в то время как в жидкости оно является некоторой усредненной величиной.

Тем не менее, наличие ближней упорядоченности послужило основой для построения теории жидкого состояния. Жидкость теперь рассматривают как искаженный кристалл; такую модель называют *квазикристаллической моделью* (решеточная модель). Использование таких моделей сильно упрощает задачу статистического расчета термодинамических функций, но эти расчеты скорее являются приближенными, поскольку сильно преувеличивают степень упорядоченности в жидкостях. В результате этого энтропия, рассчитанная по решеточным моделям, сильно занижена, в то время как другие энергетические характеристики могут быть рассчитаны достаточно точно.

Решеточная модель является наипростейшей моделью, так как в ней считается, что наличие сил отталкивания соседних молекул является определяющим в межчастичных взаимодействиях, поскольку каждая молекула находится лишь в малой области жидкой фазы, принадлежащей только ей.

Если форма потенциала взаимодействия известна, то эффективное поле, действующее на молекулу в данной ячейке, можно вычислить, проводя усреднение по всем возможным положениям ее ближайших соседей.

Перечислим основные допущения решеточной модели.

1. Предполагается, что движение молекулы сводится только к колебаниям вокруг некоторого равновесного положения. Если это безусловно верно для кристаллического состояния, то для жидкости является весьма приближенным (игнорируются явления самодиффузии). Однако характер ближнего порядка в жидкости приблизительно совпадает с таковым в твердом теле, поэтому в области далекой от критической (где быстро возрастают флуктуации плотности) решеточная модель становится неприемлемой.
2. Решетка рассматривается как жесткая, ее термическое расширение не учитывается.
3. Каждой молекуле в решетке соответствует свое положение равновесия.

4. Внутренние суммы по состояниям (движения, связанные с вращением, колебанием атомов в молекуле и др.) не зависят от объема.

Выберем для каждой ячейки свою систему координат с началом в центре ячейки. Положение частицы в i-й ячейке определим радиусом-вектором $\mathbf{r}_i$. Значения $\mathbf{r}_i = 0$ соответствуют нахождению частицы в центре ячейки. Потенциальную энергию частицы обозначим символом χ. Если все ячейки одинаковы, то и вид функции $\chi(\mathbf{r})$ одинаков лдля всех ячеек. Потенциальная энергия частицы в центре ячейки $\chi(0)$. Полную энергию взаимодействия всех частиц, находящихся в центрах ячеек, следует считать равной $0,5N\chi(0)$ (чтобы не учитывать каждую молекулу дважды, один раз как центральную, другой раз как соседнюю, т. е. не считать каждую пару молекул дважды). Запишем выражение для потенциальной энергии частицы в любом заданном положении $\mathbf{r}_i$, отсчитываемую от энергии частицы в центре, в виде

$$\psi(r_i) = \chi(r_i) - \chi(0), \tag{6.81}$$

а выражение для энергии межмолекулярных взаимодействий при заданной конфигурации запишем в виде

$$U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = 0,5N\chi(0) + \sum \psi_i(r_i). \tag{6.82}$$

Прежде чем перейти к расчету статистической суммы такой системы, необходимо ввести понятия, связанные с взаимодействием частиц рассматриваемой системы. Действительно, если частицы взаимодействуют между собой, то это взаимодействие должно быть учтено при расчете термодинамических потенциалов. Энергия взаимодействия меняется в зависимости от положения частиц (конфигурации системы), т. е. она не является статистически независимой величиной и должна зависеть от внешних параметров. Однако поскольку взаимодействие между частицами убывает пропорционально $\approx r^{-6}$ (r — расстояние между частицами), то с окружающей средой будут взаимодействовать практически только частицы, находящиеся на поверхности раздела (т. е. на поверхности рассматриваемой системы). Эта энергия по сравнению с объемом очень мала, ее вклад в общую энергию взаимодействий с окружающим пространством также достаточно мал, и им можно пренебречь. Таким образом можно считать, что энергия данной макроскопической системы полностью определяется заданием импульсов и координат частиц, составляющих данную систему. В этом случае все термодинамические функции можно выразить через статистическую сумму, преобразовав ее с учетом межчастичных взаимодействий.

Выразим статистическую сумму Q (использовав для этого наиболее простую связь статистической суммы с функцией Гельмгольца $F = -RT\ln Q$) через интеграл

$$Q = \exp(-F/RT) = \int \ldots \int \exp\left(-\frac{H_i(p,\, q)}{k_{\text{B}}T}\right) dpdq, \tag{6.83}$$

где $H_i(p, q)$ — функция Гамильтона, зависящая только от координат и импульсов частицы, т. е. полная энергия частицы, обычно записываемая в форме

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N), \tag{6.84}$$

(где p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i} — составляющие импульса i-й частицы, $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i-й частицы и U — потенциальная энергия взаимодействия между частицами).

В формулу (6.83) необходимо ввести поправку $1/N!$, учитывающую неразличимость частиц и множитель $1/h^{fN}$ (где $h^{fN} = \Delta\Gamma = (\Delta p \Delta q)^{fN}$ — фазовый объем ячейки с величиной ребер $\Delta p \Delta q = h$ (принцип неопределенности Гейзенберга), а N и f — соответственно число частиц в ячейке и число степеней свободы каждой частицы). Тогда (6.83) запишется в виде

$$Q = (N! h^{fN})^{-1} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{H_i(p, q)}{k_B T}\right) dp\, dq. \tag{6.85}$$

Подставив (6.84) в (6.85), получим

$$Z = (N! h^{fN})^{-1} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{H_i(p, q)}{k_B T}\right) dp_{x_1}\, dp_{y_1}\, dp_{z_1} \ldots \\ \ldots\, dp_{x_N}\, dp_{y_N}\, dp_{z_N}\, dr_1 \ldots dr_N. \tag{6.86}$$

Поскольку частицы могут иметь внутренние степени свободы, то их внутреннее состояние можно считать независящим от конфигурации системы, и рассматривать их так же, как и в случае идеального газа (т. е. выделить статистическую сумму вращательных, колебательных движений и электронных переходов из статистического интеграла). Тогда (6.86) запишется в виде

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{(3/2)N} \frac{Q_{\text{внутр}}}{N!} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dr_1 \ldots dr_N, \tag{6.87}$$

где $Q_{\text{внутр}} = Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл п}}$.

Интеграл

$$Z_{\text{конф}} = \int \ldots \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dr_1 \ldots dr_N, \tag{6.88}$$

который берется по всем конфигурациям системы, носит название *конфигурационного интеграла*.

Теперь статистический интеграл можно записать в укороченном виде

$$Z = \frac{Q_{\text{внутр}}}{\lambda^{3N} N!} Z_{\text{конф}}, \tag{6.89}$$

где $\lambda = \left(\dfrac{p^2}{2\pi m k_{\text{B}} T}\right)^{1/2}$, а $Z_{\text{конф}}$ определяется формулой (6.88). Для идеального газа энергия взаимодействия U равна нулю, поэтому

$$Z_{\text{конф}} = \int \dots \int \exp(0) dr_1 \dots dr_N = v^N, \tag{6.90}$$

где v — объем ячейки. Тогда статистический интеграл идеального газа будет выглядеть следующим образом:

$$Z_{\text{ид}} = \frac{Q_{\text{внутр}}}{\lambda^{3N} N!} v^N. \tag{6.91}$$

Подставляя (6.91) в (6.89), получим, что

$$Z = (Z_{\text{ид}} Z_{\text{конф}})/v^N. \tag{6.92}$$

Поскольку потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий, записанная в форме уравнения (6.82), представляет собой сумму слагаемых, описывающих энергию каждой частицы, закрепленной в собственной ячейке и зависящей только от ее собственных координат, то расчет статистического интеграла для системы таких закрепленных частиц сводится к расчету интегралов по всем различимым ячейкам. Поэтому множитель $1/N!$, связанный с неразличимостью частиц в идеальном газе, теперь вводить не надо. В этом случае

$$Z = \frac{Q_{\text{внутр}}}{\lambda^{3N}} \int\limits_v \dots \int\limits_v \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_{\text{B}} T}\right] dr_1, \dots, dr_N. \tag{6.93}$$

Подставляя (6.93) в (6.89), найдем выражение для конфигурационного интеграла

$$\frac{Z_{\text{внутр}}}{N!} = \int\limits_v \dots \int\limits_v \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_{\text{B}} T}\right] dr_1, \dots, dr_N, \tag{6.94}$$

и, подставляя в (6.94) вместо $U(\mathbf{r}_1, \dots, r_N)$ его выражение из (6.82), имеем

$$\frac{Z_{\text{конф}}}{N!} = \exp\left(-\frac{N\chi(0)}{2k_{\text{B}} T}\right) \int\limits_v \dots \int\limits_v \exp\left(-\frac{\sum \psi_i(r_i)}{k_{\text{B}} T}\right) dr_1, \dots, dr_N =$$

$$= \exp\left(-\frac{N\chi(0)}{2k_{\text{B}} T}\right) \left(\int \exp\left(-\frac{\psi(r_1)}{k_{\text{B}} T}\right) dr_1\right)^N. \tag{6.95}$$

(В (6.95) учтено, что функциональная зависимость $\psi(r_i)$ для всех частиц одинакова.)

Определим свободный объем v_f для частицы в виде соотношения, называемого *конфигурационным интегралом*, по ячейкам:

$$v_f = \int \exp\left(-\frac{\psi(r)}{k_\text{B}T}\right) dr. \tag{6.96}$$

Тогда в отсутствии внешнего поля (т. е. когда $\psi(r_i) = 0$), $v_f = V/N$ представляет собой объем, приходящийся на одну молекулу:

$$\frac{Z_\text{конф}}{N!} = \exp\left[-\frac{N\chi(0)}{2k_\text{B}T}\right] v_f. \tag{6.97}$$

С учетом выражения для λ статистический интеграл запишется в виде

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_\text{B}T}{h^3}\right)^{(3/2)N} Q_\text{внутр}^N \exp\left[-\frac{N\chi(0)}{2k_\text{B}T}\right] v_f^N. \tag{6.98}$$

Для свободной энергии Гельмгольца получим выражение

$$F = -RT\ln Z = \frac{N\chi(0)}{2} - k_\text{B}T\ln\left(\frac{2\pi m k_\text{B}T}{h^2}\right)^{3/2} Q_\text{внутр} - k_\text{B}TN\ln v_f. \tag{6.99}$$

Таким образом, если предполагать, что межмолекулярные движения в жидкости не сказываются на внутренних видах движения, то можно $Q_\text{внутр}$ рассчитать как сумму по состояниям идеального газа, а свойства жидкости, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями, будут проявляться только через величины $\chi(0)$ и v_f.

Оценим величины $\chi(0)$ и v_f на основе следующих приближений. Представим, что молекулы — твердые шары, силы притяжения между которыми отсутствуют. Все молекулы, кроме одной, закрепим в узлах простой кубической решетки. Рассмотрим «блуждание» незакрепленной молекулы по линии связи между двумя фиксированными молекулами. Расстояние, на которое может смещаться молекула

$$l_x = 2r_0 - 2\sigma = 2(v^{1/3} - \sigma), \tag{6.100}$$

где σ — диаметр молекулы, $r_0 = v^{1/3}$ — расстояние между центрами ячеек по оси x.

Аналогичные соотношения можно написать для осей y и z. Тогда

$$v_f = 8(v^{1/3} - \sigma)^3. \tag{6.101}$$

Если ввести константу $b = \frac{(2\pi N_0 \sigma^3)}{3}$, которая фигурирует в уравнении Ван-дер-Ваальса для реального газа, то

$$v_f = 8\left[\left(\frac{v}{N_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{3}{2\pi}\right)\left(\frac{b}{N_0}\right)^{1/3}\right]^3. \qquad (6.102)$$

Энергию решетки можно приравнять к изменению внутренней энергии вещества в процессе испарения с обратным знаком, т. е.

$$\frac{1}{2}N_0\chi(0) = -\Delta H_{\text{исп}} = \frac{a(T)}{V}. \qquad (6.103)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,\,N} = P = -\frac{N_0}{2}\left(\frac{\partial \chi(0)}{\partial v}\right)_{T,\,N} + k_{\text{B}}T\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_{T,\,N}, \qquad (6.104)$$

то подставив в это выражение значения $\chi(0)$ и v_f из (6.102) и (6.103), получим **уравнение состояния Эйринга**:

$$\left(P + \frac{a(T)}{v^2}\right)(v - 0,78b^{1/3}v^{1/3}) = RT, \qquad (6.105)$$

которое весьма близко к уравнению состояния реального газа Ван-дер-Ваальса. Таким образом решеточная модель правильно описывает свойства жидкого состояния.

Решеточная модель раствора. Представления, развитые для решеточных теорий чистых жидкостей, можно перенести и на растворы. Однако в случае раствора окружение частицы, рассматриваемой в качестве центральной, может быть различным по составу. В связи с этим может существовать целый набор возможных значений свободного объема для частиц данного сорта, определяемого формулой (6.77).

Если предположить, что (так же, как и для чистых жидкостей) статистические суммы по внутренним степеням свободы не зависят от конфигурации системы, то для бинарного раствора статистическую сумму можно записать в виде

$$Q - Q_1^{N_1}Q_2^{N_2}\sum\left(\prod_{k=1}^{N_1} v_{f_k}\right)\left(\prod_{l=1}^{N_2} v_{f_l}\right)\exp\left(-\frac{U_i}{k_{\text{B}}T}\right), \qquad (6.106)$$

здесь v_{f_k}, v_{f_l} — свободные объемы k-й и l-й сортов 1 и 2, U_i — энергия взаимодействия частиц для i-й конфигурации, когда все частицы находятся в узлах решетки.

Полагая, что величины свободных объемов не зависят от характера окружения, статистическая сумма (6.106) принимает вид

$$Q = Q_1^{N_1} Q_2^{N_2} v_{f_1}^{N_1} v_{f_2}^{N_2} \sum \exp\left(-\frac{U_i}{k_\text{B} T}\right). \tag{6.107}$$

Для чистого компонента сорта α статистическая сумма выражается формулой

$$Q_\alpha^0 = Q_\alpha^{\text{T}_\alpha} v_1^{N_1} v_{\text{a}_\alpha}^{\text{T}_\alpha} \exp\left(-\frac{U_i}{k_\text{B} T}\right). \tag{6.108}$$

Путем комбинирования уравнений (6.108) и (6.107), определим функцию смешения для раствора

$$\Delta F = (F - F^0)_{\text{смеш}} = -RT \ln \frac{Q}{Q_1 Q_2} = \sum \exp\left(-\frac{U_i^0}{k_\text{B} T}\right) - (U_1^0 - U_2^0). \tag{6.109}$$

Из (6.109) видно, что для расчета функции смешения требуется только расчет конфигурации системы, т. е. $\sum \exp\left(-U_i^0/k_\text{B} T\right)$.

ГЛАВА 7

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

7.1. Историческое введение

Чистые жидкости, за исключением металлических расплавов, представляют собой очень плохие проводники. Хорошими проводниками они становятся лишь при растворении в них определенных веществ. Так, например, проводимость чистой воды при 25 °C равна примерно $4 \cdot 10^{-6}$ Ом$^{-1} \cdot$ м$^{-1}$. Если же растворить в воде KCl в количестве 0,01 моль, то проводимость такого раствора возрастет до 0,14 Ом$^{-1} \cdot$ м$^{-1}$, т.е. примерно в 30000 раз. Подобный эффект наблюдается при растворении кислот, оснований в воде и в других растворителях. Такие растворы называются *растворами электролитов*. Не раскрывая физического содержания этого термина, будем считать, что это неметаллическая жидкая смесь, которая способна переносить электрический заряд.

Первые представления о переносе электрического заряда в растворах были высказаны в трудах Гротгуса в 1805 г. Основной идеей представлений Гротгуса был эстафетный перенос заряда от одной молекулы воды к другой. Это осуществлялось, по его мнению, следующим образом. Молекула воды обладает двумя разноименными и разнесенными в пространстве зарядами. При контакте с металлическим электродом, например, заряженным отрицательно, положительный «атом» отщепляется от молекулы воды. В то же время оставшийся отрицательный «атом» объединяется с положительным атомом соседней молекулы, расщепляя ее и переориентируя в пространстве. С помощью такого разложения и соединения молекул происходит передача заряда и электролиз воды.

Представления Гротгуса подготовили почву для создания ионных теорий электропроводности, сначала в трудах Фарадея (1833 г.), а затем Клаузиуса, показавшего в 1857 г., что выполнение закона Ома для растворов электролитов даже при самых низких напряжениях на измерительных электродах свидетельствует о постоянно существующих переносчиках заряда в растворе электролита. Если бы эти заряженные частицы появлялись в результате электролиза, то должен был бы существовать какой-то порог напряжения, ниже которого таких частиц в растворе не существовало бы. Однако этот аргумент Клаузиуса с таким же успехом может быть отнесен и к передаче заряда за счет электронной проводимости.

Затем Вант-Гофф чисто феноменологическим путем попытался распространить теорию идеальных растворов на растворы электролитов. Для этого он ввел в уравнение осмотического давления некий коэффициент i (осмотический коэффициент Вант-Гоффа), физический смысл которого вначале оставался неясным.

В 1887 г. в первом номере только что возникшего журнала физической

химии появились две статьи — физика Планка и химика Аррениуса. Планк пришел к заключению, что для согласия полученной им формулы понижения температуры замерзания раствора с опытом необходимо в формулу ввести коэффициент, эквивалентный коэффициенту Вант-Гоффа. Аррениус предположил, что при растворении веществ в растворителе происходит их частичное разложение (диссоциация), результатом которого являются ионы — заряженные частицы. Он ввел понятие степени диссоциации, являющейся мерой диссоциации. Эту меру он назвал «коэффициентом активности» α и определил ее как «отношение числа ионов, действительно существующих в растворе электролита, к числу ионов, которое получилось бы при полном распадении электролита на простые электростатические молекулы». Аррениус сопоставил значения α, полученные из осмотического давления и из электропроводности и показал, что они совпадают (для некоторых электролитов).

Эти предположения считаются основой современной теории электролитической диссоциации, которая определяется собственно двумя положениями: 1) гипотезой электролитической диссоциации Аррениуса и 2) связью степени диссоциации с концентрацией электролита в растворе через закон действия масс (закон разведения Оствальда):

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Сразу после выхода в свет теория Аррениуса вызвала ряд возражений. Самым ярым противником ее был Д. И. Менделеев. Он писал: «Мне кажется, что в истории науки гипотеза электролитической диссоциации займет со временем такое же место, которое принадлежит давно уже теории флогистона». В своей работе «Основы химии» Менделеев очень подробно, опираясь на экспериментальные факты, формулирует свое несогласие с теорией Аррениуса. Например, многие реакции, которые, с точки зрения Аррениуса, происходят между ионами, в действительности реализуются между нейтральными молекулами. В частности, хлористые соли могут образовываться из растворов, в которых соляная кислота диссоциирована, и из таких растворов, в которых она не диссоциирована, например в бензоле. Многие электролиты поглощают свет прямо пропорционально их общей концентрации, хотя по теории Аррениуса такой пропорциональности быть не может. Менделеев сомневался, действительно ли в растворе могут возникать силы, которые вызывают разложение таких прочных соединений, как NaCl, KCl и др.

Подобные сомнения возникали и у Бекетова. По поводу теории Аррениуса он писал: «Я удивляюсь, что так легко, ради удобства объяснения, была принята гипотеза саморазложения таких притом прочных соединений, каковы галоидные соли щелочей ... при этом не указывается на источник энергии, потребной для разложения».

Отрицательно относился к теории Аррениуса и другой виднейший русский физико-химик Коновалов. Он пришел к выводу, что не диссоциация, а, наоборот ассоциация является причиной возникновения электропроводности.

Список аргументов, принятых Аррениусом, не выдерживавших подобного рода критики, может быть значительно продолжен. Например, в некоторых растворах молекулы растворенного вещества не диссоциируют на анионы и катионы, а ионизируются, т. е. распадаются на катион и «свободный» электрон. Примером могут служить растворы различных металлов (щелочных, щелочноземельных и редкоземельных) в жидком аммиаке и некоторых других растворителях. При этом электропроводность таких растворов увеличивается почти экспоненциально с ростом концентрации растворяемого элемента, и объясняется этот факт увеличением степени ионизации металла с повышением его плотности в растворе.

Примирить эти противоположные взгляды до сих пор не удалось. Однако был найден компромисс, по которому растворы электролитов стали делить на *сильные электролиты* (которые диссоциируют нацело) и *слабые* — диссоциирующие со степенью диссоциации α. Слабые электролиты в некоторых своих чертах следуют концепции Аррениуса, сильные — не подчиняются вовсе теории диссоциации Аррениуса. Здесь мы рассмотрим некоторые общие свойства растворов электролитов.

7.2. Термодинамика сольватации

Об «ассоциации» и «сольватации». Строение жидкостей и жидких растворов нередко трактуют при помощи понятия *ассоциация*. Представление об ассоциации не отличается полной определенностью, так как различные авторы нередко вкладывают в термин «ассоциация» разный смысл.

Иногда под ассоциацией понимается тенденция молекул чистой жидкости или раствора к упорядоченному расположению. В этом случае понятие об ассоциации по своему содержанию совпадает с понятиями о ближнем порядке и флюктуациях, отличаясь от этих понятий меньшей определенностью.

Однако чаще в термин «ассоциация» вкладывается несколько иной смысл. Под ассоциацией понимается взаимодействие между разнородными или однородными молекулами, приводящее к образованию молекулярных соединений. При этом термин «ассоциация» сохраняется для обозначения взаимодействия между однородными молекулами. Взаимодействие между разнородными молекулами описывается с помощью термина *сольватация*.

Представление о сольватации возникло на основе теории растворов Менделеева. Строение растворов Менделеев представлял себе следующим образом. «В однородной жидкости, например воде, H_2O, частицы ее находятся в некотором, хотя подвижном, но прочном равновесии. При растворении в ней тела A его частицы образуют с несколькими частицами воды системы A_nH_2O столь непрочные, что они в среде частиц воды разлагаются и вновь возникают, так что A переходит от одних масс частиц воды к другим частицам воды, бывших в этот момент в согласном движении с A в виде системы A_nH_2O, в следующий момент, быть может, уже успеет отделиться. Добавка воды или частиц A может или только изменять

количестве свободных и входящих в системы A_nH_2O частиц или может вводить за собой условия для возможности сложения новых систем A_mH_2O, где m больше или меньше n. Относительное количество, прочность и состав этих систем или определенных соединений должны изменяться от одних растворов к другим».

Следовательно, Менделеев считал водные растворы совокупностью ряда неустойчивых, превращающихся друг в друга химических соединений или гидратов. Впоследствии термин «гидрат» был заменен более общим термином *сольват*, применимым не только к водным, но и к неводным растворам.

Главными экспериментальными основаниями теории Менделеева были следующие.

1. Наличие скачков или изломов на кривых зависимости производных ds/dp от концентрации (в обозначениях Менделеева s — удельный вес, p — концентрация в весовых процентах).
2. Во многих случаях растворитель и растворенное вещество кристаллизуются в виде химических соединений.
3. Некоторые кристаллогидраты, например $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, при нагревании плавятся без разложения и образуют типичные растворы. Нет оснований предполагать, что эти соединения не существуют и в жидком состоянии.

Менделеев подчеркивал, что представление о растворах как о совокупности неустойчивых химических соединений позволяет свести понятие о растворах к понятию об определенных соединениях.

Сольваты. Современные представления о строении растворов вполне допускают существование в растворах относительно устойчивых молекулярных групп типа гидратов или сольватов.

По-видимому, в растворах серной кислоты, хлористого кальция и многих других солей в воде, в растворах цианистой и бромистой ртути, в пиридине и т. д. отчетливо проявляется стремление к образованию молекулярных групп: $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и т. д.

Необходимо иметь в виду также возможность существования изомерных сольватных комплексов, одинаковых по составу и числу молекул, но различных по своему строению. Например, тринитробензол $C_6H_3(NO_3)_3$ образует с нафтиламином $C_{10}H_7NH_3$ два вида комплексов:

$$C_6H_3(NO_3)\ldots C_{10}H_7NH_2 \quad \text{и} \quad C_6H_3(NO_3)_3\ldots NH_2C_{10}H_7.$$

В первом случае сольватация происходит за счет того, что группа NO_3, обладающая большим дипольным моментом, индуцирует в ароматическом кольце диполь. Во втором случае связь образуется за счет притяжения друг к другу диполей в группах NO_3 и NH_3 (дипольное взаимодействие).

В процессе теплового движения тенденция к упорядоченному распределению приводит к тому, что молекулярные группы типа перечисленных выше гидратов или сольватов появляются чаще и живут дольше, чем какие-либо другие группы. Они наиболее вероятны и наиболее устойчивы.

Но вместе с тем нет оснований считать раствор состоящим только из таких гидратных или сольватных групп. Возможны и многие другие комбинации. Рентгенографические исследования растворов служат убедительным подтверждением этой точки зрения.

Во многих растворах заведомо не образуются относительно устойчивые сольваты. Таковы, например, растворы бензола в толуоле, метилового спирта в этиловом и др. В этих растворах формирование ближнего порядка и равновесие не сопровождаются образованием определенных сравнительно долгоживущих молекулярных групп.

Таким образом, теория Менделеева и представление о «сольватах» являются историческими предшественниками современных взглядов на строение растворов. Понятие о сольватах и теперь способствует уяснению структуры многих растворов и позволяет понять, как осуществляется непрерывный переход от растворов к определенным химическим соединениям. Однако в свете современных исследований нет оснований отводить сольватам или гидратам роль основного и единственного элемента структуры растворов.

Ассоциация. Обычное представление об ассоциации сводится к представлению о взаимодействии однородных молекул, приводящем к образованию устойчивых комплексов, или «ассоциатов». Явление ассоциации недостаточно изучено, хотя качественное, чисто эмпирическое различие между так называемыми «нормальными» или неассоциированными и ассоциированными жидкостями проводится уже давно. Ассоциацию измеряют при помощи показателя ассоциации. Для определения показателя ассоциации число одиночных молекул делят на число реально существующих молекулярных групп. Например, если бы в воде все молекулы объединялись попарно, то показатель ассоциации воды был бы равен двум; если половина молекул воды соединилась бы попарно, а другая половина объединилась бы в тройки, то показатель ассоциации был бы равен 2,4 и т. д.

В большинстве случаев показатель ассоциации вычисляется на основе отклонений свойств исследуемой жидкости от тех ее свойств, которые она предположительно имела бы, если была бы «нормальной», неассоциированной.

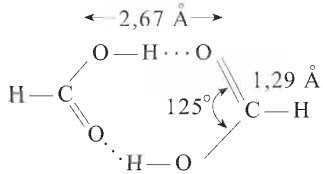
Долгое время считалось, что вода представляет собой смесь в основном трех сортов молекул: одиночных молекул H_2O, двойных $(H_2O)_2$ и тройных $(H_2O)_3$. Однако рентгеноструктурные исследования не подтверждают этих предположений.

По современным представлениям в ассоциированных жидкостях силы, действующие между молекулами, имеют определенное направление в пространстве и локализованы в отдельных частях молекулы. Если частицы жидкости не обладают такими направленными и локализованными силами взаимодействия друг с другом, то жидкость ведет себя как «нормальная», т. е. является неассоциированной.

Примером ассоциированных жидкостей могут служить вода, спирты, органические кислоты и другие жидкости, молекулы которых обладают способностью образовывать друг с другом водородные связи. Примером

неассоциированных жидкостей служат четыреххлористый углерод и другие жидкости, молекулярное поле которых не обладает резко выраженной анизотропией.

Тип ассоциации зависит от числа эффективных связей, которые могут быть образованы одной молекулой. Если число связей равно единице, то ассоциация сводится к образованию бимолекулярных комплексов. Если число связей равно двум (вода, спирты, фтористый водород), то ассоциированные комплексы могут образовываться в виде замкнутых колец или в виде открытых цепей. Этот случай ассоциации, по-видимому, имеет место у муравьиной, уксусной и некоторых других органических кислот. Так, например, по данным электронографического исследования димер муравьиной кислоты имеет следующую структуру:



Теоретически явления ассоциации ионов наиболее просто обосновал Семенченко. Он объяснял явление ассоциации кулоновским взаимодействием между ионами. Если электростатическое взаимодействие между ионами превышает кинетическую энергию, то ионы уже не способны к самостоятельному движению. Они образуют частицы, состоящие из двух или более ионов и ведут себя как отдельные самостоятельные конгломераты. Семенченко при этом исходил из средней кинетической энергии ионов, равной $3/2$ RT в расчете на г/ион. Величина электростатического взаимодействия по закону Кулона определяется выражением $z^2e^2/\varepsilon r$. Если эта величина больше кинетической энергии ионов, то происходит образование ионных пар или, как говорят теперь, «квазимолекул». Граничным условием возникновения ассоциации является равенство кинетической энергии и энергии электростатического взаимодействия:

$$\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T = \frac{z^2e^2}{\varepsilon r}. \tag{7.1}$$

Для данного растворителя при постоянной температуре граница будет определяться величиной расстояния r. Если r велико, то величина $\dfrac{z^2e^2}{\varepsilon r}$ меньше кинетической энергии, а если r мало, тогда происходит взаимодействие между ионами. Очевидно, главным обстоятельством, от которого зависит ассоциация, является расстояние между ионами, которое определяется концентрацией раствора. Совершенно естественно, что чем концентрированнее раствор, тем больше вероятность ассоциации ионов. Точно так же — чем ниже диэлектрическая проницаемость, тем больше величина кулоновского взаимодействия и тем при меньшей концентрации происходит

ассоциация ионов. Эти качественные рассуждения находятся в полном согласии с опытными данными.

Из равенства (7.1) рассчитывается расстояние между ионами. Объем V, в котором происходит образование молекул по Семенченко, это объем «молизации». Всякий ион, попадая в этот объем, будет образовывать квазимолекулу. Величина области молизации постоянна для ионов, имеющих одинаковые скорости. Величина области молизации зависит главным образом от диэлектрической проницаемости растворителя. Поэтому можно считать, что вероятность попадания иона в одну из областей молизации пропорциональна числу свободных ионов противоположного знака, умноженных на объем молизации. Вероятность того, что ион не попадет ни в одну из областей молизации и останется свободным, пропорциональна объему раствора v без области молизации. Полагая число свободных ионов n и связанных в квазимолекулы $N - n$ пропорциональными этим величинам, Семенченко приходит к выражению:

$$\frac{N}{(N-n)} = \frac{V - nv}{mv} \approx \frac{V}{mv}, \tag{7.2}$$

так как $V \gg nv$.

Из этих соотношений можно перейти к определению константы ассоциации.

Выразим обычную константу диссоциации через число свободных и связанных ионов:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{n^2}{(N-n)V}. \tag{7.3}$$

В этом выражении отношение $\frac{n}{(N-n)}$ заменим через отношение объемов $\frac{V}{nv}$. Тогда $K = \frac{n}{V}\frac{V}{nv} = \frac{1}{v}$

Так как величина v известна, то мы можем определить, чему равна константа K.

$$K = \frac{27}{32\pi}\left(\frac{\varepsilon k_{\mathrm{B}} T}{z_1 z_2 e^2}\right)^3. \tag{7.4}$$

Конечно, этот расчет очень приближенный, но он указывает на то, что при больших концентрациях, следовательно, при малых расстояниях между ионами, можно ожидать более глубокого взаимодействия, чем взаимодействие, учитываемое в теории Дебая.

Полученные таким путем константы являются весьма приближенными, и их трудно сопоставить с экспериментальными данными.

Более полное и точное рассмотрение явления ассоциации ионов было сделано Бьеррумом, который исходил из тех же положений, что и Семенченко, но принял во внимание распределение ионов по их энергиям, исходя из уравнения Больцмана, и благодаря этому пришел к более точным результатам. Однако и эта теория далека от совершенства.

Термодинамика сольватации. Сложность сольватационных процессов вообще и явления ионной сольватации в частности достаточно ясна из предыдущих разделов этой главы. Однако только термодинамическая характеристика растворов электролитов на основе надежно установленных экспериментальных данных и опирающихся на фундаментальные термодинамические законы дает объективную картину особенностей поведения электролитных систем, независимо от более или менее правдоподобных гипотез и моделей. Только опираясь на твердую термодинамическую основу можно однозначно раскрыть ряд закономерностей в этой области, полная количественная расшифровка которых ствечала бы созданию общей теории растворов. Всякая попытка отхода от сферы возможностей классической термодинамики связана с необходимостью введения более или менее субъективных модельных представлений, произвольных допущений и упрощений.

Обычно под термином «термодинамика сольватации» понимают ионную сольватацию. Однако этот термин относится только к ближнему взаимодействию между ионами растворенного вещества и окружающими молекулами растворителя. Эффекты сольватации возникают и в тех случаях, когда характер подобного взаимодействия отличается по природе от обычного взаимодействия между молекулами самого растворителя. В тех случаях, когда молекулы растворенного вещества и растворителя незначительно отличаются размерами, величиной дипольного момента или поляризуемости, различие во взаимодействиях обычно невелико. Однако если молекулы способны образовывать водородные связи, то роль сольватационных эффектов может существенно увеличиться, как, например, в случае растворения сахара в воде.

Сольватационные эффекты обычно имеют существенное значение при растворении электролитов в полярных жидкостях. Во многих случаях эти эффекты настолько ярко проявляются, что некоторая часть молекул растворителя полностью связывается и в дальнейшем ведет себя как единое целое с ионом или молекулой растворенного вещества. Определенная степень сольватации имеет место во всех, особенно полярных растворителях. Однако можно указать немного растворителей, свойства которых изучены так же тщательно, как свойства воды. Поэтому сначала остановимся на процессах гидратации.

Растворение любого вещества в воде (или в каком-либо другом растворителе) приводит к возмущению электронного состояния молекул (атомов) растворителя. При погружении любой «чужеродной» частицы в растворитель происходит поляризация молекул растворителя — наведение дипольного момента и изменение ориентации последних по сравнению с исходным состоянием (чистый растворитель). Разность энергии исходного и конечного состояний растворителя представляет собой так называемую энергию *реорганизации*. Учитывая, что растворяемая частица также поляризуется в поле молекул растворителя, общий эффект можно назвать *сольватационным эффектом* (в случае воды — *гидратацией*). По своей природе процессы гидратации обычно подразделяют на *гидрофобные* и *гидрофильные*.

Первые характеризуются тем, что молекулы растворенного вещества своими гидрофобными группами как бы усиливают связь между молекулами растворителя, происходит упрочнение водородных связей молекул воды и структурное упорядочение растворителя. Как следствие этого при смешивании компонентов раствора наблюдается уменьшение объема и выделение тепла при образовании раствора. Гидрофильный процесс гидратации наблюдается у веществ с достаточно высоким химическим сродством к воде. Он характерен сильным электрическим полем растворенной молекулы (иона), которое затрудняет либрационные движения молекул воды, как бы связывая некоторое их количество, образуя сольватный комплекс.

Взаимодействие растворителя с растворяемым веществом сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1 + n_2 H_2), \tag{7.5}$$

где H — полная энтальпия образовавшегося раствора; H_1 и H_2 — энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии и n_1 и n_2 — числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей второго компонента в n_1 молях растворителя называется *интегральной теплотой* растворения и обозначается чаще всего ΔH_m. Интегральная теплота растворения зависит от концентрации, поэтому, как правило, в справочной литературе приводят так называемую *первую интегральную теплоту* растворения, определяемую как теплота растворения n_2 молей растворяемого вещества в бесконечном количестве растворителя.

Теплоты растворения служат основанием для качественных характеристик взаимодействий в растворе при изменении его концентрации, а также позволяют провести классификацию веществ, одинаково влияющих на свойства раствора. Здесь и далее мы будем говорить о растворах электролитов. Все известные изотермы $\Delta H_m = f(m_2)$ могут быть отнесены к одному из трех типов, представленных на рис. 7.1, т. е. непрерывно убывающих с ростом концентрации электролита, непрерывно возрастающих и проходящих через экстремум.

Отметим, что в области малых концентраций ($m \ll 0,1$М) для всех случаев наблюдается идентичный ход зависимости теплоты растворения от концентрации — примерно одинаковый эндотермический вклад эффекта растворения, вызванный разрушением первичной структуры воды при внедрении растворяемого вещества.

Интересно отметить, что в этой области отнесенный к единице концентрации условный эндоэффект энергетической дегидратации практически не зависит от природы растворенного вещества и составляет $10 \div 11$ ккал/моль. Но сделать из этого факта какие-либо выводы пока не представляется возможным.

Однако наличие такого рода зависимости может служить стимулом для дальнейших исследований. Так, например, существуют корреляции между энтальпийным эффектом растворения и обратным значением диэлектрической проницаемости, размером молекулы, поляризуемости,

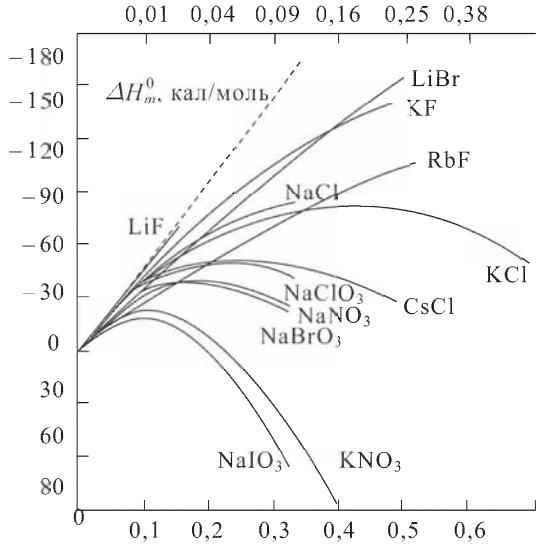


Рис. 7.1. Зависимость интегральных теплот разведения 1 – 1 валентных солей в воде при 24 °C

коэффициентом сжимаемости, донорным числом (донорное число DN_A — полуколичественная характеристика взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Наиболее часто употребляют для этой цели величину $-\Delta H_{SbCl_2} = DN_{SbCl_2}$).

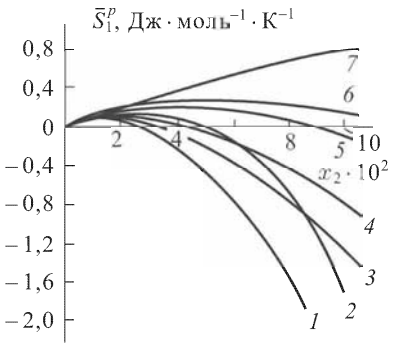


Рис. 7.2. Концентрационная зависимость относительной парциальной молярной энтропии воды (298 К) в водных растворах: 1. ГМФТ. 2. ТБА. 3. ТГФ. 4. ДЭФ, 5. ДМФ, 6. ДМСО, 7. Ф

Эмпирические зависимости такого рода обычно обрабатываются простыми уравнениями линейного типа, в которых одно из слагаемых характеризует растворитель, а второе — растворенное вещество через его физико-химические свойства.

Воздействие растворяемого вещества на состояние растворителя может быть наглядным образом охарактеризовано концентрационной зависимостью относительной парциальной молярной энтропии растворителя $\overline{S}_1^p = \overline{S}_1 - \overline{S}_1^0$ (рис. 7.2). Считается, что наличие максимума на концентрационных зависимостях парциальной энтропии является указанием на стабилизацию структуры воды в системе.

Анализируя экспериментальные данные по энтальпии и энтропии

растворения, можно, очевидно, утверждать, что характеристики межмолекулярных взаимодействий находятся в величинах энтальпии и энтропии растворения. Однако эти функции по внешнему виду довольно однообразны, что не позволяет обойтись без их дальнейшей количественной обработки, которая неминуемо приведет к модельным представлениям. При этом неизбежно возникает обычная схема: «принятие рабочей гипотезы — объяснение на ее основе экспериментальных фактов — принятие гипотезы за истину — наделение гипотезы ниоткуда не следующими дополнительными свойствами, нужными для объяснения другого факта». Обычный результат схемы — накопление противоречий и предсказание ожидаемого с точностью «до наоборот».

Из всех термодинамических функций молярный объем является наиболее осязаемым и зримым параметром. Именно этим объясняется желание интерпретировать его из чисто геометрических соображений. Но при этом забывается, что геометрическая простота является кажущейся, и что парциальный мольный объем $\overline{V}_2 = \partial\mu/\partial P$ является по своей сути объемным коэффициентом расширения. Поэтому предлагаемые модели должны обеспечивать также и метод расчета интеграла от $\int V_2(P)dP$, а также правильное значение производной по T. Как правило, в геометрических моделях это не предусматривается. В качестве численного примера можно привести расчеты парциально молярной величины воды в четыреххлористом углероде. При бесконечном разбавлении $\overline{V}_1^0 = 31,6$ см^3/моль при 298 К. Следовательно, сокращение объема при переносе воды из этого раствора в чистую воду составляет 13, 6 см^3/моль. Ответов на вопросы, почему $\overline{V}_1^0$ так велик и куда деваются 13,6 см^3/моль из геометрических соображений получить нельзя, поскольку в чистой воде имеют место пустоты, а в бесконечно разбавленном растворе их нет. Казалось бы, все должно быть наоборот. Преодоление такого парадокса находят во введении в расчеты коэффициента упаковки молекул, максимальная величина которого для плотноупакованной гексагональной структуры равна 0,74. У воды в растворе CCl_4 коэффициент упаковки составляет 0,366, что и приводит к преодолению недоуменных вопросов.

Трудноуловимые тонкости структуры жидкой воды наглядно проявляют себя в очень простом эксперименте. При нормальном давлении плотность воды в зависимости от температуры имеет максимум при $T^0 = 277,13$ К. Изотопное замещение водорода приводит к повышению энергии водородных связей и одновременно *температуры максимальной плотности* (ТМП), до 284,39 К у тяжелой и 276,55 К у сверхтяжелой воды, что объясняется их более прочной структурой. Отсюда делается вывод, что изменение температуры максимальной плотности под влиянием растворенного вещества может характеризовать их влияние на структуру воды. Понижение температуры максимальной плотности при введении x_2 мольной доли электролита происходит по эмпирическому **правилу Депретца**

$$\Delta T = T - T^0 = -K_{\text{Д}} x_2, \tag{7.6}$$

(здесь $K_Д$ — коэффициент Депретца, устанавливаемый опытным путем для каждого электролита).

Эта зависимость выполняется для всех электролитов без исключения. Однако примечательно, что однозарядные, но гидрофобные электролиты снижают температуру максимальной плотности сильнее, чем простые электролиты. Так, для KCl $K_Д = 0,644$, а для $(C_4H_9)_4PCl$ $K_Д = 0,933$.

В 1951 г. Мищенко и Сухотин ввели понятие некоторой характерной концентрации, названной ими границей полной гидратации (ГПГ). При такой концентрации координационное число ионной гидратации для сильных электролитов остается постоянным до тех пор, пока воды в растворе достаточно, и вся наличная вода включена в гидратную сферу. Структурно такой раствор можно уподобить системе, составленной только из однослойно гидратированных ионов, непосредственно соприкасающихся своими гидратными оболочками. Энергетический эффект, связанный с затратой работы на переход молекулы воды из объема в гидратную оболочку $H_0 - H_{ГПГ}$ можно рассчитать, используя некоторые допущения о среднем радиусе растворенной частицы и диэлектрической проницаемости гидратной сферы. Энергии дегидратации в водных растворах, отвечающих границе полной гидратации, приведены в табл. 7.1.

В таблице приведены значения интегральных теплот растворения некоторых солей в водных растворах на границе полной гидратации $\Delta H_{ГПГ}$ и первых интегральных теплот растворения ΔH_0, а также их разности, которые, в принципе, представляют собой энергию взаимодействия данной соли

Таблица 7.1

Электролит	$\Delta H_{ГПГ}$, ккал/моль	ΔH_0, ккал/моль	$\Delta H_{ГПГ} - \Delta H_0$, ккал/моль
LiCl	$-7,8$	$-8,8$	$1,0$
LiBr	$-10,8$	$-11,72$	$1,0$
NaCl	$0,8$	$1,2$	$-0,4$
NaBr	$-0,7$	$0,2$	$-0,9$
NaI	$-2,4$	$-1,8$	$-0,6$
KF	$-3,9$	$-4,2$	$0,3$
KCl	$3,6$	$4,3$	$-0,7$
KBr	$4,2$	$4,9$	$-0,7$
KI	$4,1$	$5,0$	$-0,9$

с водой в случае полного насыщения. Другими словами — это эквивалент работы ориентации молекул растворителя вокруг молекул растворенной соли. Как видно из таблицы, эта работа не превышает ~ 1 ккал/моль. Исходя

из обычных представлений электростатики можно оценить работу ориентации ($W = \mu E$) диполя воды во внешнем поле, создаваемом единичным зарядом e, напряженностью $E = e/R^2 \approx 2,5\, en^{2/3}$. (Здесь n — число молекул соли в единице объема). Если дипольный момент молекулы воды принять равным $\mu = 1,8$ Д (т. е. считать, что молекула полностью ориентирована вдоль электрического поля E), то работа ориентации одного моля воды в данном поле будет равна $W \approx 2$ ккал/моль, т. е. численно практически равна теплоте сольватации, рассчитанной по разности $H_0 - H_{\text{ГПГ}}$.

Основные тенденции в современном термодинамическом эксперименте диктуются стремлением установить связь концентрационной зависимости термодинамических функций с особенностями межмолекулярных взаимодействий и дать количественные характеристики последних. Используемые для этих целей теоретические построения требуют высокоточных измерений в области очень малых концентраций растворенных веществ, что и определяет техническое направление эксперимента. Однако несмотря на усилия экспериментаторов и достижения приборостроителей, не все величины удается найти с приемлемой точностью. Если же анализировать данные, полученные в разных лабораториях, то результаты приходиться еще более округлять. Кроме того, при установлении корреляций на уровне геометрических параметров необходима крайняя степень осторожности, поскольку поверхность молекулы пропорциональна квадрату линейного размера молекулы, а поляризуемость, объем, число ближайших соседей пропорциональны третьей степени этого размера, причем каждый из этих факторов может иметь самостоятельное значение. В связи с этим использование небольших массивов экспериментальных данных для оценки тех или иных свойств сольватационных эффектов может легко привести к артефактам.

Если понимать сольватацию как сумму всех процессов, возникающих при появлении в растворителе частиц растворяемого вещества, то при бесконечном разведении ($m = 0$) в случае образования раствора кристаллического электролита формально безусловно правильно следующее термодинамическое соотношение:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_s^{\pm}, \tag{7.7}$$

где ΔH_0 — первая интегральная теплота растворения; $\Delta H_{\text{реш}}$ — изменение энтальпии при взаимном удалении ионов от расстояний в решетке до бесконечности (энергия решетки); $\Delta H_s^{\pm}$ — суммарная химическая теплота сольватации (гидратации) положительных и отрицательных ионов. $\Delta H_{\text{реш}}$ — большая эндотермическая, а $\Delta H_s^{\pm}$ — близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина.

В итоге первые теплоты растворения имеют для большинства электролитов сравнительно небольшие значения, лежащие в пределах примерно от -40 до $4 \div 15$ ккал/моль.

Продолжая рассматривать сольватацию как суммарное явление, можно распространить уравнение (7.7) и на область любых концентраций. Для водных растворов сильных электролитов такой подход позволяет хотя бы полуколичественно выявить некоторые важные закономерности.

В уравнении (7.7) член $\Delta H_s^{\pm}$ относится к электролиту в целом. При воображаемом процессе растворения кристалла соблюдается условие электронейтральности. Картина существенно осложняется, если мы ставим перед собой задачу термодинамически охарактеризовать переход отдельного иона из кристалла или из газовой фазы в растворитель. Условие электронейтральности является препятствием на пути всех известных экспериментальных попыток оценить индивидуальные изменения энергии или энтальпии при сольватации катиона и аниона.

Кроме того, при термодинамическом рассмотрении процесса перехода ионов одного знака из газовой в жидкую фазу приходится считаться с явлениями, которые при растворении электролита элиминируются в результате взаимной компенсации равных по величине, но противоположных по знаку эффектов, связанных с катионами и анионами. Подробный анализ этого вопроса впервые был сделан Ланге и Мищенко в 1930 г. Мы здесь приведем только общие соображения по этой проблеме.

Учет электрических свойств поверхности раздела фаз. Ланге и Мищенко впервые подробно рассмотрели вопрос о влиянии электрических свойств жидкой фазы и ее поверхностного потенциала χ на изменения энергии и энтальпии при реальном переходе индивидуального иона из газовой в жидкую фазу.

Жидкую фазу для общего случая растворения иона естественно принять электронейтральной с потенциалом избыточного заряда $\psi = 0$. При этом предполагается, что в этой фазе числа изотропно распределенных положительных и отрицательных зарядов равны друг другу. Если в бесконечно большой объем такой фазы вводится 1 моль электролита (или в конечный объем внедряется бесконечно малое количество), то не происходит заметного изменения электронейтральности среды. Что касается действия «силы изображения», возникающей при приближении заряженного иона к поверхности фазы, то этот энергетический эффект входит в суммарный баланс сольватации иона и может здесь не рассматриваться.

Сложнее обстоит дело с поверхностным потенциалом жидкой фазы χ (это неизбежно, так как целый ряд физических и химических экспериментальных фактов убеждают в том, что поверхностный слой жидкостей имеет строение, отличающееся от структуры внутренних областей). С этим связаны, разумеется, и специфические электрические свойства этого слоя. В случае чистых растворителей потенциал χ может вызываться, например, определенной ориентацией дипольных молекул на поверхности жидкости.

Здесь могут возникнуть два принципиально возможных случая.

I. $\psi = 0$ **и** $\chi = 0$. В этих условиях картина наиболее проста. При переводе (обратимом и изотермическом) иона вида i из состояния идеального газа в растворитель химический потенциал иона изменяется на величину

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{\text{р}} - \mu_i^{\text{г}}. \tag{7.8}$$

Соответственно изменения энтальпии и изобарного потенциала, отнесенные к 1 молю, равны

$$\Delta H_i^s = H_i^{\text{р}} - H_i^{\text{г}}, \tag{7.9}$$

$$\Delta G_i^s = G_i^{\text{р}} - G_i^{\text{г}}. \tag{7.10}$$

Величины ΔH_i^s и ΔG_i^s получили название *химических теплоты* и *энергии сольватации*. Разумеется, в них входит и средний электрический потенциал внутренней фазы раствора, обусловленный тонким строением частиц и взаимодействием зарядов соседних ионов, включая и потенциальную энергию в ионной атмосфере Дебая.

Естественно, что при нахождении суммарной теплоты сольватации $\Delta H_s^{\pm}$ по уравнению (7.7) из термохимических данных мы получаем именно химические теплоты сольватации, так как условие электронейтральности обеспечено вхождением равных количеств разнозарядных ионов, и потенциалы ψ и χ не играют роли.

II. $\psi \neq 0$; $\chi \neq 0$. С этим вариантом мы реально сталкиваемся при определении энергий сольватации методом электродвижущих сил.

В общем виде для среднего электрического потенциала фазы (символ φ) необходимо учесть оба потенциала ψ и χ как сумму в виде $\varphi = \psi + \chi$, и записать электрохимический потенциал частицы в жидкой фазе как

$$\overline{\mu}_i^{\text{р}} = \mu_i^{\text{р}} + z_i F \varphi^{\text{р}}, \tag{7.11}$$

где z_i — валентность иона; F — число Фарадея. Тогда электрохимическая теплота сольватации при $\varphi = \chi \neq 0$

$$\Delta Q_i^s = H_i^{\text{р}} - H_i^{\text{г}} + z_i F \chi^{\text{р}} - z_i F \left(\frac{\partial \chi^{\text{р}}}{\partial T}\right)_e, \tag{7.12}$$

(здесь учтено, что заряд частицы не меняется).

Поэтому, если бы существовала принципиальная возможность определения поверхностного скачка потенциала или вольта-потенциала на границе частица растворенного вещества — электрод, то определение химических и реальных энергий сольватации не составляло бы особого труда.

Впервые подобные измерения осуществлены Ланге и Мищенко для водных систем. На основе наиболее вероятных значений теплот гидратации ряда ионов, используя литературные данные по энтропиям ионов в газе и в растворе, они вычислили химические энергии гидратации некоторых ионов и, опираясь на эти результаты, получили значение $\chi = -0,3 \pm 0,1$ В для воды при 25 °С. Для жидкого ацетонитрила значение поверхностного скачка потенциала $\chi = -0,1 \pm 0,06$ В. В дальнейшем будет показано, что при использовании экспериментальных величин поверхностного натяжения границы жидкость–воздух значения поверхностных потенциалов воды и ацетонитрила составляют $\sim +0,3$ и $\sim +0,2$ соответственно (знак + означает, что жидкость заряжена положительно по отношению к вакууму, и противоречия с приведенными выше данными для воды и ацетонитрила нет, так как в первом случае отсчет осуществлялся из глубины объема жидкости в сторону вакуума).

В связи с трудностями электрохимических измерений, а также обилием допущений при вычислениях можно гарантировать только порядок и знак этих величин. Однако в случае воды, по-видимому, можно с уверенностью говорить об ориентации дипольных молекул воды в поверхностном слое протонами внутрь жидкой фазы, а также сделать вывод, что энергетический барьер на поверхности раздела вода – газ может достигать величины до $6 \div 7$ ккал/моль, способствуя вхождению ионов одного знака и препятствуя их антиподам.

О суммах и разностях теплот сольватации. Как следует из предыдущего, термодинамическая картина значительно упрощается, если в растворитель вводятся до бесконечного разведения ($m = 0$) электролиты, т. е. одновременно внедряются катионы и анионы в соотношении, гарантирующем электронейтральность системы. Все влияния потенциалов при этом устраняются. Суммы $\Delta H_s^{\pm}$ и $\Delta G_s^{\pm}$ объективно отражают суммарные изменения, связанные с широко понимаемым процессом сольватации. Аналогичным образом разности, например, $\Delta H_s^{Na^+} - \Delta H_s^{K^+}$ являются количественным отражением энергетической стороны воображаемого процесса, в котором изымается при бесконечном разведении из раствора 1 г-ион ионов Na^+ и одновременно внедряется 1 г-ион ионов K^+.

Учитывая, что при одновременном переходе катионов и анионов все добавочные электрические влияния взаимно компенсируются и на границах кристалл — газ и кристалл — раствор, мы возвращаемся к строгому термодинамическому уравнению (7.7), содержащему только энергию решетки, суммарную химическую теплоту сольватации и первую интегральную теплоту растворения. «Подводные камни» здесь ограничиваются только погрешностями экспериментальных данных для теплот растворения и энергии решетки. Первые теплоты растворения при современной технике термохимических измерений в случае водных растворов известны с точностью до $\pm 0,1\%$, для неводных систем — с точностью от $0,5\%$ до $1,0\%$. Правда, экстраполяция измеренных значений тепловых эффектов при $m \to 0$ в ряде случаев возможна с большой достоверностью благодаря прецизионным измерениям теплоты разведения в калориметрах с чувствительностью около $10^{-6}\,^{\circ}$C. В случае растворов в спиртах, ацетоне, этиленгликоле, формамиде и других пока таких данных нет, и экстраполяция к $m \to 0$ менее надежна. Кроме того, даже незначительные примеси воды к этим органическим жидкостям могут существенно искажать ход изотерм в зоне больших разбавлений.

Однако все неточности в значениях ΔH_0 тонут в возможных погрешностях энергий кристаллических решеток, так как значения $\Delta H_{реш}$ в десять и более раз превышают величины ΔH_0.

Накопившиеся в последние годы экспериментальные результаты (особенно для водных растворов) позволили высказать предположение о том, что разности первых теплот растворения различных пар солей с одинаковыми катионами или анионами примерно одинаковы в различных растворителях. На основании этого Мищенко было постулировано правило

постоянства отношения энтальпий сольватации катионов и анионов в различных растворителях

$$\frac{\Delta H_s^+}{\Delta H_s^-} = \text{const.} \tag{7.13}$$

Это правило широко использовано многими исследователями для разделения теплот сольватации между ионами не только в водных, но и в неводных растворителях. Из него следует, что в любом растворителе, например, $\Delta H_s^{Cs^+} = \Delta H_s^{I^-}$, что является базой для вычисления энтальпии сольватации отдельных ионов в различных растворителях. Следует, однако, напомнить, что все сказанное относится к бесконечно разбавленному раствору и основано на опытных данных, относящихся к простейшим электролитам со структурой инертных газов и ограниченного круга растворителей.

Для расчета теплот сольватации индивидуальных ионов было предложено много методов. Некоторые из них приводятся ниже.

Метод Бернала и Фаулера. Поскольку энергия сольватации небольших ионов, как следует из логики, определяется главным образом кулоновскими силами и может быть принята обратно пропорциональной ионному радиусу, тогда для такой соли как KF ($r_{K}^+ \approx r_{F}^-$ в кристалле), индивидуальные теплоты гидратации ионов могут быть найдены делением пополам значений теплоты гидратации соли. Для K^+ и F^- этот метод дает 95,5 ккал/моль. Учитывая поправки, связанные с несимметричным пространственным расположением воды вокруг ионов, были внесены поправки, изменившие теплоту гидратации до величины $-94,0$ для K^+ и $-97,0$ для F^-. На основе этих данных можно определить энтальпии гидратации других ионов.

Метод Латимера. Основан на применении уравнения Борна к экспериментальным данным свободных энергий гидратации солей. При этом предполагается, что эффективные радиусы ионов соответствуют радиусам полостей, образующихся в диэлектрической среде при введении в нее ионов. Учитывая, что под влиянием анионов водородные атомы воды ориентируются в сторону анионов, принимается, что эффективные радиусы этих ионов мало отличаются от их радиусов в кристаллах. В случае положительных ионов водородные атомы воды ориентируются в противоположную сторону. Благодаря этому эффективный радиус катиона может оказаться значительно больше, чем у аниона с таким же кристаллографическим радиусом.

Разности свободных энергий гидратации для таких пар ионов как I^- и Br^-, I^- и Cl^-, I^- и F^-, а также для Cs^+ и Rb^+, Cs^+ и K^+, и Cs^+ и Na^+, Cs^+ и Li^+ могут быть вычислены из свободных энергий гидратации солей, имеющих соответственно общий катион или общий анион. Зависимость этих разностей от $1/r_i$ (где r_i — кристаллографический радиус иона) изображается графически прямой линией в случае анионов и кривой — в случае катионов. Эмпирическим путем было найдено, что наиболее удовлетворительное согласие с уравнением Борна получается в том случае (при использовании макроскопической диэлектрической постоянной), если кристаллографические радиусы анионов и катионов увеличивать соответственно на 0,1 и 0,85 Å. При этом условии графические зависимости

$\delta(\Delta G_{si})$ от $1/r_i$ как для катионов, так и для анионов выражаются параллельными прямыми. Суммарная свободная энергия гидратации иодистого цезия была затем разбита на две составляющие, соответствующие отдельным ионам так, что на графике зависимости $\delta(\Delta G_{si})$ от $1/r_i$, свободные энергии гидратации всех ионов щелочных металлов и галоидных ионов располагаются на одной линии.

Аналогичный метод был использован для нахождения индивидуальных энтропий ионов, причем соответствующие величины для солей были разбиты таким образом, что на графике, выражающем зависимость индивидуальных значений для отдельных ионов от $1/r_i$, получается одна прямая линия. Путем сочетания этих значений энтропии с величинами индивидуальных свободных энергий гидратации были получены теплоты гидратации индивидуальных ионов. Эти результаты заметно расходятся с расчетами Бернала и Фаулера. В частности, согласно данным этих авторов, величина $\Delta H_{K^+} - \Delta H_{F^-}$ равна 3 ккал/г-ион, в то время как по Латимеру и другим она составляет 47 ккал/г-ион.

Метод Фервея. Этот метод в основном сходен с методом Латимера и других с тем, однако, отличием, что разности теплот гидратации $\delta\Delta H$ между LiF с одной стороны и каждой из солей лития с остальными галоидами (LiCl, LiBr, LiI) — с другой, а также между LiF и каждой из солей фтора с щелочными металлами (NaF, KF, RbF и CsF) изображаются графически, как функции от $1/r_i$, и полученные линии экстраполируются до значения $1/r_i = 0$, где энергия гидратации не зависит от электростатических сил. Эта экстраполяция означает, что

$$\Delta H_i = \frac{k}{r_i}. \tag{7.14}$$

Полученные графические зависимости линейны только для анионов и для трех более крупных катионов. Для малых ионов соотношение (7.14) явно неприменимо. Величины, отсекаемые на оси ΔH_i при $1/r_i = 0$, для анионов (-120 ккал) и катионов (-118 ккал) принимаются равными теплотам гидратации индивидуальных ионов F^- и Li^+. Из этих двух величин могут быть найдены значения теплот гидратации для всех других ионов. Однако Фервей без дальнейших пояснений пользуется значениями -132 ккал для F^- и -120 ккал для Li^+.

Метод Измайлова относится к разделению изобарных потенциалов (химических энергий) ΔG_s сольватации. В основе его лежат допущения: величина ΔG_s линейно зависит от величины обратной радиусу иона, с некоторой поправкой $1/(r_i \pm \beta)$; при $1/r \to 0$ $\Delta G_s \to 0$. Исходя из этого, изобарный потенциал сольватации, например H^+, может быть определен следующим образом. Строят график зависимости суммарных величин ΔG_s для галогеноводородных кислот от $1/(r_i \pm \beta)$, а затем производят экстраполяцию на величину $1/(r_i \pm \beta) = 0$.

Сравнивая реальные изобарные потенциалы соответствующих кислот и солей с одним и тем же анионом, можно вычислить разность $\Delta G_s^{H^+} - \Delta G_s^{M^+}$. Откладывая эту разность как функцию от $1/(r_i \pm \beta)$, получаем при

экстраполяции на $1/(r_i \pm \beta) = 0$ величину $\Delta G_s^{H^+}$. Совпадение графиков при экстраполяции служит критерием правильности расчета.

Проблема определения индивидуальных теплот и свободных энергий гидратации по своему характеру аналогична проблеме нахождения коэффициентов активности отдельных ионов. Такое определение не может быть

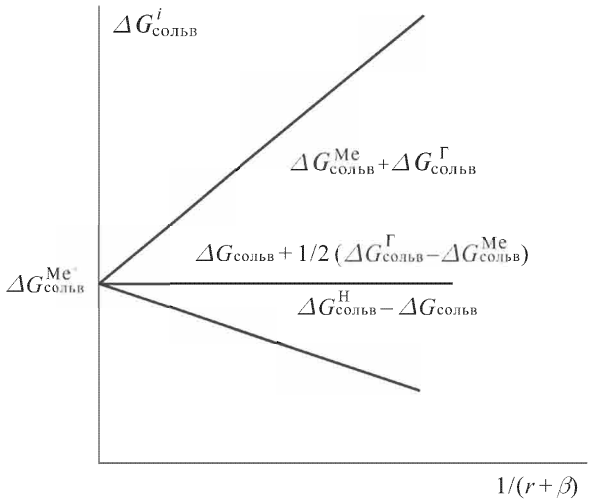


Рис. 7.3. Схема определения энергии сольватации иона водорода по Измайлову

осуществлено термодинамическим путем, вследствие чего каждая «экспериментальная» величина зависит от допущений, принятых при делении экспериментальных значений для солей на части, относящиеся к отдельным ионам.

Ни один из рассмотренных выше методов не является безукоризненным. Метод Бернала и Фаулера основан на расчете энергии гидратации K^+ и F^-, который не может считаться вполне точным. Латимер и других использовали полученное ими значение свободной энергии гидратации иона Na^+ для вычисления «абсолютного потенциала» каломельного электрода по отношению к потенциалу ртутного электрода в точке электрокапиллярного максимума. Полученная при этом величина оказалась равной $+0,495$ В, в то время как экспериментальное значение $+0,48$ В. Однако этот факт не может служить доказательством правильности использованного метода расчета, поскольку согласно предположению Латимера и других, электроду, находящемуся в точке электрокапиллярного максимума, нельзя приписывать нулевой потенциал по отношению к раствору. Остается также неясным, почему эффективные радиусы молекул воды, входящих в состав гидратных оболочек катиона и аниона, должны сильно отличаться друг от друга. При использовании уравнения Борна не учитывается, что оно справедливо только для сплошного диэлектрика. Наконец, необходимо принимать

во внимание, что энергия гидратации определяется главным образом взаимодействием иона с первым гидратным слоем и что поэтому величина ΔG_{si}, зависит от r^{-2}, а не от r^{-1}, как предполагают Латимер и другие.

Метод Фервея основан на математической закономерности такого же типа, что и уравнение Латимера, и, следовательно, должен приводить к сходным значениям ΔH_{si}. Естественно, что те критические замечания, которые были сделаны в адрес метода Латимера, остаются также справедливыми по отношению к данному методу. Не находит объяснения и тот факт, что полученные Фервеем значения ΔH_{si} для Li^+ и F^- отличаются от соответствующих величин, полученных экстраполяцией зависимостей $\delta(\Delta H_{\text{si}})$ от $1/r_i$ к $1/r_i = 0$.

Попытки теоретического расчета ионных составляющих параметров сольватации были предприняты Борном еще в 1920 г. Он исходил из модели «заряженный шарик в континууме». Этот шарик создает электрическое поле. Потенциал электрического поля на расстоянии r от него равен e/r, где e — заряд электрона. Для шарового слоя с радиусом r и толщиной dr, имеющего объем $dv = 4\pi r^2 dr$, полная энергия поля равна

$$E = -e^2/2r_i, \tag{7.15}$$

где r_i — радиус шарика (иона).

В среде с диэлектрической проницаемостью ε энергия иона уменьшится на эту величину. При переходе г-моль ионов из вакуума в среду с диэлектрической проницаемостью ε выделяется энергия, равная разности

$$-\Delta G_s = \frac{N_A z_i^2 e^2}{2r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{7.16}$$

Экспериментальные величины свободных энергий сольватации (гидратации) неоднократно сравнивались с результатами расчета по этому уравнению, причем выявились значительные расхождения. Из этого факта были сделаны выводы, приведшие, с одной стороны, к развитию подхода к сольватации, предложенного Борном, с другой — к поискам иных теоретических предпосылок. И на том, и на другом пути виден прогресс; во всяком случае, использование уравнения Борна в его изначальной форме, еще встречающееся и сейчас, означает самое грубое допущение.

Рассмотрим на нескольких примерах современное состояние расчетов с использованием **модели Борна**.

Усовершенствования расчетов по Борну можно свести в основном к следующему.

1. Предлагается считать r в уравнении (7.16) гипотетическим «радиусом иона в растворе». Рассчитывая обратным путем эти радиусы из известных теплот сольватации, надеялись придать им некоторый физический смысл. Однако эти попытки не увенчались успехом.
2. Вводятся дополнительные члены в уравнение (7.16). Например, по модели Латимера это добавочный член для ионов s-элементов, равный энергии растворения соответствующего инертного газа.

3. Предполагается, что вода вблизи иона сильно сжата под действием электростатического поля иона. Из данных Бриджмена известно, что макроскопическая диэлектрическая проницаемость воды падает с повышением давления. В уравнение Борна стали вводить диэлектрическую проницаемость, отвечающую сжатой воде.

Наилучшие совпадения с экспериментом дает только комбинация нескольких допущений. Одна из последних удачных попыток в этом направлении принадлежит Стоксу.

Вслед за Латимером Стокс делит суммарную энергию гидратации электролитов на две части — электростатическую ΔG_s^{el} и неэлектростатическую ΔG_s (электростатическая составляющая равна разности электростатических составляющих химического потенциала ионов в растворе и в газе) и вводит усредненную величину диэлектрической проницаемости среды в ближайшем к иону слое.

Слой воды вблизи однозарядных катионов имеет, толщину $2,8$ Å, вблизи двух- и трехзарядных $5,6$ Å. Для однозарядных анионов толщина слоя принята Стоксом без достаточных оснований равной нулю. Далее Стокс предположил, что радиус иона в идеальном ионном газе и в растворе различен. Если в растворе в качестве ионного радиуса можно принять его кристаллографический радиус (ион в растворе подвержен действию сил не меньших, чем в кристалле, в противном случае теплоты растворения ионных кристаллов были бы значительно больше наблюдаемых), то в газе размеры радиусов ионов должны быть больше кристаллографических. Они, по мысли Стокса, скорее всего сравнимы по величине с радиусами атомов соответствующих благородных газов. Эти радиусы Стоке назвал «вандерваальсовыми» (r_v). Рассчитанные им значения r_v некоторых ионов указаны в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Ион	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-
r_v	1,352	1,671	1,801	1,997	2,252	2,298	2,548

В окончательном виде уравнение Борна с поправками Стокса представляет собой многочлен, содержащий несколько произвольных, не поддающихся экспериментальной проверке величин, таких как число слоев растворителя вокруг иона, эффективная диэлектрическая проницаемость, общая толщина сольватного слоя. Понятно, конечно, что при соответствующем подборе этих параметров можно получить адекватные значения энергии сольватации. Дальнейшие попытки улучшения теории Борна также не лишены критики, поэтому здесь о них не упоминается. Чтобы составить более полное представление о современном состоянии проблемы сольватации, полезно привести здесь некоторые из современных методов исследования строения растворов электролитов.

Методы ЯМР в исследовании явлений сольватации. Метод ЯМР чувствителен к малейшему изменению состояния электронных оболочек

атомов, входящих в молекулы. Метод регистрирует даже слабые межмолекулярные взаимодействия, поэтому в последние годы ЯМР вошел в число самых популярных приемов экспериментального изучения явления сольватации в растворах электролитов и структуры растворов.

Непосредственно в эксперименте ЯМР измеряются химический сдвиг в спектрах магнитного резонанса ядер, времена релаксации и связанные с ними величины.

Химическим сдвигом δ называется изменение резонансной частоты при парамагнитном ядерном поглощении радиоволн веществом, связанное с изменением химического строения последнего. Если в исследуемом веществе имеются атомы, ядра которых обладают отличным от нуля магнитным моментом, то при наложении внешнего постоянного магнитного поля магнитный момент расщепляется на несколько уровней, переходы между которыми определяются резонансной частотой ν:

$$\nu = \frac{\gamma F}{2\pi}, \tag{7.17}$$

где ν — частота колебаний, $с^{-1}$, F — напряжение внешнего магнитного поля, γ — гиромагнитное отношение резонирующих ядер.

Химический сдвиг является относительной величиной:

$$\delta = \frac{(\nu_э - \nu)}{\nu_э} = \frac{(F_э - F)}{F_э}, \tag{7.18}$$

где $\upsilon_э$ и $F_э$ — резонансные значения частоты и магнитного поля эталонных ядер при фиксированном значении магнитного поля или частоты.

Ядро экранируется от внешнего магнитного поля окружающей его электронной оболочкой. Поэтому при изменении состояния электронной оболочки меняется величина эффективного магнитного поля, действующего на данное ядро.

Расщепление линий в спектрах высокого разрешения ядер, находящихся в исследуемом веществе в химически неэквивалентных положениях, свидетельствует об изменении степени экранирования этих ядер электронами. В настоящее время невозможно определить абсолютную величину константы экранирования. Вследствие этого пользуются относительными величинами химических сдвигов и определяют только относительное положение спектральных линий по какому-либо эталонному веществу. Для водных растворов электролитов эталоном часто служит раствор сульфата меди.

Для интерпретации химического сдвига растворителя в растворах парамагнитных ионов пользуются полуколичественным **выражением Бломбергена**

$$\delta = \frac{c|\psi(0)^2|}{n}, \tag{7.19}$$

где $|\psi(0)^2|$ — вероятность пребывания неспаренных электронов иона около протона растворителя, c — концентрация молекул растворителя, а константа n включает в себя координационное число иона.

В первых работах по систематическому исследованию растворов диамагнитных электролитов (кислот) рассматривался обмен протонами между всеми возможными положениями H^+. Спектр протонного резонанса всех кислот состоит из одной линии, положение которой зависит от концентрации. Эти исследования показали, что в растворах HCl, HNO_3 и $HClO_4$ при высоких концентрациях имеется большое число недиссоциированных молекул. При систематическом исследовании этих растворов были получены результаты, на основании которых можно считать установленным, что результирующий химический сдвиг растворов зависит от концентрации линейно, вплоть до концентраций, близких к границе полной сольватации, и описывается уравнением

$$\delta = m(n^+\delta^+ + n^-\delta^-), \tag{7.20}$$

где m — моляльность раствора, n^+ и n^- — число молей катионов и анионов в растворе, приходящееся на 1 моль диссоциированного электролита.

Эти зависимости в общем были подтверждены последующими исследованиями. Они свидетельствуют об аддитивности влияния ионов на суммарный сдвиг δ вплоть до концентраций, близких к границе полной сольватации. Впоследствии была предложена условная шкала химических сдвигов ионов на основе произвольно установленной величины химического сдвига протона воды в присутствии 1 г-ион CCl_4^-. Получены вполне разумные ряды влияния ионов на химический сдвиг протонов воды в растворах электролитов:

$$Li^+ > Na^+ > K^+; \quad Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+};$$

$$F^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > CClO_4^-.$$

Было также показано, что основное влияние иона приходится на первый слой сольватированных молекул воды

Связав химический сдвиг с гидратацией, можно учесть все эффекты взаимодействия ионов с водой с помощью четырех основных процессов. Исходя из этого можно разделить суммарный химический сдвиг на четыре составляющих, учитывающих разрыв водородных связей в воде, поляризацию среды, взаимодействие ион — кислород молекул воды в первой гидратной оболочке и неэлектростатическое взаимодействие кислорода воды с ионом NH_4^+, химический сдвиг которого был принят равным нулю, т. к. по мнению некоторых ученых он не нарушает структуру воды.

Большой информационный материал дают так называемые *релаксационные методы*. Релаксационными в отношении системы ядерных спинов являются процессы, приводящие систему в стационарное состояние, из которого она была выведена каким-либо внешним воздействием. Скорость релаксации зависит от физико-химических свойств вещества и его состояния. «Системой спинов» называется ансамбль ядерных моментов, составленный из ядер отдельных атомов, распределенных по энергетическим уровням в согласии с больцмановским распределением. Вещество, содержащее эти ядра и спины, называется «решеткой». Между «системой спинов» и «решеткой» существует термодинамическое равновесие. Скорость

обмена энергией между ними характеризуют постоянной T_1, называемой *временем спин-решеточной релаксации*. Кроме нее установлена также постоянная T_2, характеризующая интенсивность релаксационных процессов и называемая *временем спин-спиновой релаксации*. Эта постоянная связана, как и T_1, с шириной спектральной линии ЯМР и может быть вычислена на ее основе.

Наряду с химическими сдвигами определение времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации и связанного с релаксацией относительно уширения линий в спектрах ЯМР начали применять для исследования структуры растворов сравнительно недавно. Неоднозначность выводов, трудность интерпретации величин, наблюдаемых непосредственно в опыте, и отсутствие пока совпадающих количественных расчетов можно поэтому считать «болезнями роста» этого метода, безусловно, перспективного для теории растворов. Тем не менее, несмотря на неоднозначную интерпретацию данных указанные выше экспериментальные методы очень чувствительны к добавкам растворенных веществ в том или ином растворителе. На рис. 7.4 и 7.5 приведены зависимости химического сдвига и относительного уширения линий спектров ЯМР для некоторых растворов.

Эти методы особенно удобны для исследования растворов, содержащих

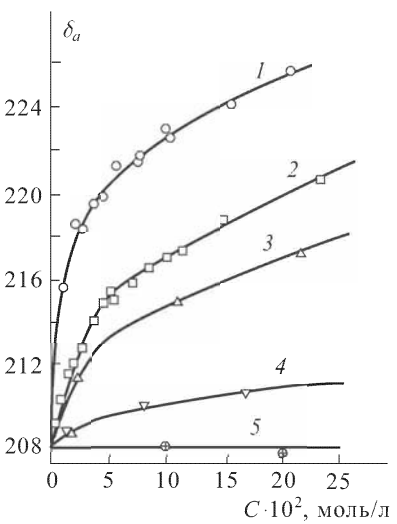


Рис. 7.4. Зависимость величины химического сдвига для иона Bu_4N^+ от концентрации различных солей его в нитробензоле при 35,9° С. *1* — Bu_4NCl; *2* — Bu_4NBr; *3* — Bu_4NI; *4* — Bu_4NClO_4; *5* — Bu_4NPic

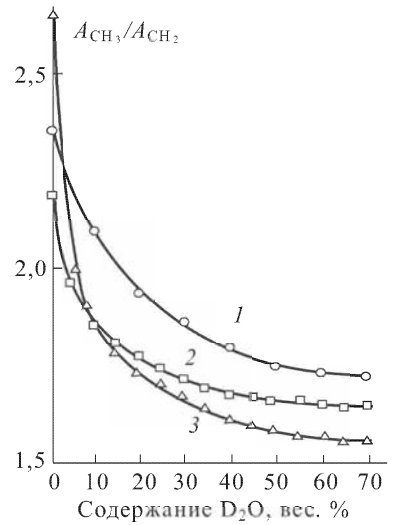


Рис. 7.5. Зависимость относительного уширения линий спектра ЯМР (A_{CH_3} / A_{CH_2}) от содержания D_2O в смешанном растворителе C_2H_5OD — D_2O для растворов парамагнитных солей. *1* — $CuCl_2$ (0,1 моль/л); *2* — $CuCl_2$ (0,05 моль/л); *3* — $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ (0,05 моль/л)

парамагнитные ионы, однако появляются работы и по растворам диамагнитных ионов.

Путем исследования релаксации в растворах, так же как и другими методами, пытались выяснить влияние ионов на структуру воды, состояние молекул воды в гидратной оболочке ионов, координационные числа сольватации и скорость обмена молекулами растворителя между сольватной оболочкой ионов и окружающей водой. Наибольшие успехи достигнуты в оценке подвижности молекул воды в гидратных оболочках.

Установлено, что гидратная оболочка очень энергично обменивается молекулами воды с остальной массой раствора. Некоторые ионы можно отнести к числу разрушающих частиц, (Rb^+, Cs^+, Br^-, NO_3^-, I^-), а другие (F^-, Cl^-, Li^+, Na^+, K^+) — стабилизирующих структуру раствора («отрицательная» и «положительная» гидратация по Самойлову).

В настоящее время наиболее надежной характеристикой степени гидратации (сольватации) принято считать *коэффициент самодиффузии растворителя*, определяемый методом «спин-эхо». Коэффициенты самодиффузии воды в растворах различных солей приведены в табл. 7.3

Таблица 7.3

Соль	KCl	KF	KBr	KI	LiCl	NaCl	RbCl	H_2O
$D \cdot 10^5$, $см^2/с$	0.99	1,18	1.21	1,22	1,01	1.02	1,18	1,18

Из таблицы видно, что KCl практически не препятствует самодиффузии воды в растворе, в то время как соли, содержащие ионы F^-, Ll^+, Na^+, уменьшают ее. Таким образом, ионы F^-, Li^+, Na^+ связывают молекулы воды, а ионы Br^-, I^-, Cs^+ разрыхляют структуру воды. И действительно, F^--анион обладает способностью к образованию водородных связей и, следовательно, как бы входит в структуру воды, укрепляя ее каркас. Ионы Li^+ и Na^+, имея малые радиусы, за счет кулоновских сил должны вовлекать в сферу своего взаимодействия молекулы второго слоя, связывая структуру воды и укрепляя ее.

Несмотря на казалось бы убедительные приведенные выше данные по самодиффузии воды в растворах электролитов, вряд ли можно однозначно говорить о разрыхляющей или связывающей способности именно данного иона, а не всей соли. В этом смысле очень характерны эксперименты по исследованию диа- и парамагнетизма отдельных солей в кристаллическом состоянии и в растворе. Заметим, что диамагнетизм является неотъемлемым свойством любых атомов (а, стало быть, и молекул) и основан на **теореме Лармора**. Теорема Лармора утверждает, что в присутствии магнитного поля H угловые скорости всех электронов изменяются на одну и ту же величину. Иными словами, вся совокупность электронов прецессирует как целое вокруг направления поля H с постоянной угловой скоростью $\omega = -eH/2mc$. И в присутствии поля атом приобретает магнитный момент

$$\rho_H = \frac{e^2 H}{4mc^2} \sum \rho_i^2. \qquad (7.21)$$

Магнитная восприимчивость одного моля атомов будет равна

$$\chi_d = -\frac{N_A e^2}{4mc^2}\overline{\sum}\rho_i^2, \qquad (7.22)$$

(черта над суммой означает, что берется среднее по времени всех возможных ориентаций атома в его нормальном состоянии).

По Ланжевену все электронные орбиты атомов должны свободно прецессировать даже тогда, когда эти атомы связаны в молекулы. Это положение легло в основу исследования структуры вещества методом измерения магнитной восприимчивости.

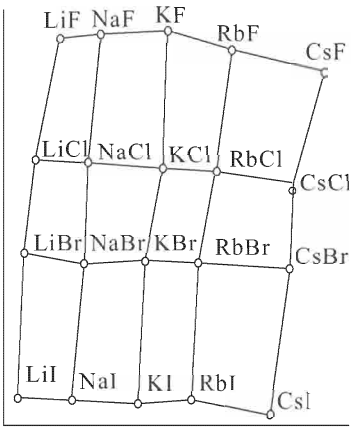


Рис. 7.6. Магнитные восприимчивости щелочногалоидных солей

Оказалось, что вклад Ланжевеновского магнитного момента (χ_d) одного и того же щелочного металла, находящегося в кристаллическом состоянии, не закономерно меняется при замене аниона.

Очень показательна в этом плане диаграмма (рис. 7.6), полученная методом Вайля, из которой наглядно следует отклонение от аддитивности свойств (в данном случае — магнитных характеристик) ионов, составляющих щелочногалоидные соли.

Таким образом, можно считать, что пока еще не создано законченной теории явлений сольватации, а, следовательно, и теории растворов электролитов. Поэтому всю совокупность взаимодействий между растворенным веществом и растворителем, возникающих в растворах электролитов, описывают, применяя уже известный нам метод активностей. Теперь все виды взаимодействий между растворенным веществом и растворителем эффективным образом учтены с помощью коэффициента активности электролита. Таким образом, вся специфика состояния растворов электролитов заключена в величине коэффициента активности.

7.3. Метод активностей

Активность и коэффициент активности являются реальными физическими величинами, и будучи определены различными методами, дают хорошо совпадающие друг с другом результаты. В табл. 7.4 показано сравнение полученных разными методами коэффициентов активности KCl в водных растворах, где γ_P, $\gamma_{\Delta T}$, γ_E — соответственно, коэффициенты активности, вычисленные из данных по упругости пара раствора, из криоскопии и из измерения электродвижущей силы гальванического элемента.

Таблица 7.4

c, моль/л	0.001	0,005	0.01	0.05	0,1	0,5	1,0
γ_P	0.965	0,926	0,900	0,813	0,763	0,638	0,596
$\gamma_{\Delta T}$	0,965	0,926	0,899	0,809	0.762	–	–
γ_E	0,965	0,926	0,899	0,815	0,764	0,644	0,597

Как видно из таблицы, коэффициенты активности, определенные разными методами, хорошо совпадают друг с другом, но поскольку эти величины являются формальными, они не могут объяснить особенности электролитов. Поэтому возникает необходимость рассмотрения межчастичных взаимодействий в растворах электролитов на основе модельных представлений.

Термодинамические уравнения для растворов электролитов подобны соответствующим уразнениям для неэлектролитов; различие заключается в том, что растворы электролитов проводят электрический ток, а все виды частиц раствора электролита следует рассматривать как самостоятельные компоненты. Считается, что в сильных электролитах это ионы всех сортов и молекулы растворителя, в слабых электролитах — еще и непродиссоциировавшие молекулы растворенного вещества. Для растворов электролитов вводится дополнительное условие, по которому концентрации заряженных частиц в равновесных гомогенных системах связаны между собой условием электронейтральности

$$\sum ez_i n_i = 0, \tag{7.23}$$

где n_i — концентрация частиц сорта i, z_i — заряд частицы и e — заряд электрона; для нейтральных частиц $z_i = 0$.

Основой любой количественной термодинамической теории является уравнение функциональной зависимости свободной энтальпии (функции Гиббса G) с концентрацией веществ, входящих в исследуемую систему. Из этого основного уравнения могут быть получены производные для любых других термодинамических свойств системы. В самом деле — выражение для стандартного химического сродства

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \tag{7.24}$$

определяется величиной константы химического равновесия. Если принять концепцию Аррениуса, то константа химического равновесия есть константа диссоциации. Для бинарного электролита, диссоциирующего по схеме

$$\underset{(1-\alpha)c}{\mathrm{MA}} \rightleftarrows \underset{\alpha c}{\mathrm{M}^+} + \underset{\alpha c}{\mathrm{A}^-}$$

можно записать

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \tag{7.25}$$

Таким образом, казалось бы, что задача создания теории электролитов решена, поскольку связь константы равновесия (по Аррениусу) и функции Гиббса через (7.24) и (7.25) очевидна.

Однако теория Аррениуса вовсе игнорирует взаимодействие ионов с молекулами растворителя, являющееся основным в механизме диссоциации точно так же не рассматриваются ион-ионные взаимодействия, поскольку ионы отождествляются с частицами идеального газа, а, следовательно, не учитывается отталкивание одноименно заряженных и притяжение разноименно заряженных частиц. Попытки учета такого рода взаимодействий привели к формированию современных термодинамических теорий электролитов. В основу их положен формальный подход, предложенный Льюисом в 1908 г., по которому использована прежняя (т. е. для идеального состояния) форма записи, например, химического потенциала, а изменялся лишь сам аргумент. Таким образом, для i-й частицы

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \tag{7.26}$$

Укажем на некоторые особенности использования уравнения (7.26) для растворов электролитов. Поскольку в термодинамике Гиббса с дополнительным условием электронейтральности можно принять в качестве компонента отдельно взятый ион, то, казалось бы, что подстрочный индекс i при активности в (7.26) отражает активность отдельно взятого иона. Однако следует помнить, что понятие химического потенциала иона сорта i есть математическая фикция, так как операция выделения отдельного иона физически неосуществима. Невозможно добавить к раствору ионы только одного знака, поскольку это приведет к возрастанию энергии системы за счет изменения электрического заряда. Это изменение всегда компенсируется добавлением эквивалентного количества противоположно заряженных ионов. В результате свободная энергия системы (раствора) изменяется вследствие добавления некоторого количества электронейтрального вещества, т. е.

$$\mu_s = \left(\frac{\partial G}{\partial n_s}\right)_{P,\,T}, \tag{7.27}$$

где s — индекс электронейтрального вещества сорта s.

Связь между активностями отдельных ионов и соли (нейтрального вещества) устанавливается чисто формально из условия электронейтральности. Например, для реакции

$$\mathrm{M}_{\nu^+}\mathrm{A}_{\nu^-} = \nu^+\mathrm{M} + \nu^-\mathrm{A}$$

условие электронейтральности запишется в виде

$$\nu^+ \left|z^+\right| = \nu^- \left|z^-\right|, \tag{7.28}$$

и тогда

$$\mu_s = \nu^+\mu_+ + \nu^-\mu_-. \tag{7.29}$$

Поскольку в стандартном состоянии условие электронейтральности сохраняется, то

$$\mu_s^0 = \nu^+\mu_+^0 + \nu^-\mu_-^0. \tag{7.30}$$

Тогда из (7.29) и (7.30) следует, что

$$RT \ln a_s = \nu^+ RT \ln a_+ + \nu^- RT \ln a_-. \tag{7.31}$$

Или

$$a_s = a_+^{\nu^+} a_+^{\nu^-}, \tag{7.32}$$

т. е. активность соли формально выражается через произведение активностей ионов, на которые может распадаться данный электролит. Однако с помощью формулы (7.32) выделить активность каждого из ионов не представляется возможным. Поскольку в качестве исходного посыла для описания равновесия в растворе послужил химический потенциал, то эти формулы справедливы для любой концентрационной шкалы

$$\begin{aligned} &\text{– в шкале моляльных концентраций} && a_s(m) = m_s \gamma_s; \\ &\text{– в шкале молярных концентраций} && a_s(c) = c_s y_s; \\ &\text{– в шкале мольных долей} && a_s(x) = c_s f_s, \end{aligned} \tag{7.33}$$

где коэффициенты активности γ, y, f соответственно называются *моляльным*, *молярным* и *рациональным* коэффициентами активности. Отметим, что в любой концентрационной шкале величина активности a_s безразмерна, как это следует из определения активности $a_s = p_s/p_s^0$. Коэффициенты активности также безразмерны

$$\ln \gamma_s = \frac{\mu_s(m) - \mu_s^{\text{ид}}}{RT}, \quad \ln y_s = \frac{\mu_s(c) - \mu_s^{\text{ид}}}{RT}, \quad \ln f_s = \frac{\mu_s(x) - \mu_s^{\text{ид}}}{RT}, \tag{7.34}$$

поскольку по физическому смыслу логарифм коэффициента активности есть работа переноса данного вещества из реального в идеальное состояние в энергетических единицах RT.

Концентрации ионов (опять-таки формально) связаны с концентрацией соли соотношением:

$$\begin{aligned} m_+ &= \nu^+ m_s, \quad m_- = \nu^- m_s, \\ c_+ &= \nu^+ c_s, \quad c_- = \nu^- c_s, \\ x_+ &= \nu^+ x_s, \quad x_- = \nu^- x_s. \end{aligned} \tag{7.35}$$

Объединяя эти выражения с (7.32), получаем

$$\begin{aligned} a_s = a_+^{\nu^+} a_+^{\nu^-} &= (\gamma_+ m_+)^{\nu^+} (\gamma_- m_-)^{\nu^-} = \\ &= \left(\gamma_+ \nu^+ m_s\right)^{\nu^+} \left(\gamma_- \nu^- m_s\right)^{\nu^-} = \left(\nu^+\right)^{\nu^+} \left(\nu^-\right)^{\nu^-} (m_s \gamma_\pm)^{\nu}. \end{aligned} \tag{7.36}$$

Здесь $\nu = \nu^+ + \nu^-$, а $\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-}\right)^{1/\nu}$ — *среднеионный коэффициент активности*. По аналогии со среднеионным коэффициентом активности $\gamma_\pm$ вводится понятие *средней ионной активности*:

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_s} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu^+} a_+^{\nu^-}}. \tag{7.37}$$

(Заметим, что средняя ионная активность так же, как и среднеионный коэффициент активности выражаются через активность и коэффициент активности соли; впоследствии, например, при записи электродного потенциала отдельно взятого полуэлемента мы также будем пользоваться или среднеионной активностью, или среднеионным коэффициентом активности, а отнюдь не ионными активностями или коэффициентом активности).

Связь между активностями и коэффициентами активностей в различных концентрационных шкалах можно получить, если учесть, что химический потенциал μ_s не зависит от выбора концентрационной шкалы, т. е.

$$\mu_s = \mu_s^0(m) + RT \ln a_s(m) = \mu_s^0(c) + RT \ln a_s(c) = \mu_s^0(x) + RT \ln a_s(x). \tag{7.38}$$

Из (7.36), например, связь между $\gamma_\pm$ и $y_\pm$ после подстановки в (7.38) вместо $a_s(m) = (\nu^+)^{\nu^+} (\nu^-)^{\nu^-} (m_s \gamma_\pm^\nu)$ и $a_s(c) = (\nu^+)^{\nu^+} (\nu^-)^{\nu^-} (c_s \gamma_{\nu_\pm})$ запишется следующим образом:

$$\ln y_\pm = \ln \frac{m}{c} + \ln \gamma_\pm + \frac{\mu_s^0(m) + \mu_s^0(c)}{\nu RT}. \tag{7.39}$$

При $c \to 0$ и $m \to 0$, $y_\pm \to 1$ и $\gamma_\pm \to 1$. Кроме того, из определения моляльности и молярности в пределах этих условий, следует, что $c/m \to \rho_0$, где ρ_0 — плотность растворителя. В этих приближениях окончательно

$$y_\pm = \frac{\rho_0^m \gamma_\pm}{c}. \tag{7.40}$$

Аналогично выводятся и другие соотношения между коэффициентами активности в рациональной и молярной шкалах.:

$$f_\pm = \gamma_\pm \left(1 + 0,001\, \nu M_\text{p} m\right), \tag{7.41}$$

$$f_\pm = y_\pm \left(\rho + 0,001 c \left(\nu M_p - M_s\right)\right) / \rho_0, \tag{7.42}$$

где M_p и M_s — молекулярные массы растворителя и электролита соответственно, а ρ и ρ_0 — плотности раствора и растворителя.

Записывая уравнение для химического потенциала в виде (7.26), мы не задавались целью определения μ_s^0, т. е. не устанавливали свойства стандартного состояния. Теперь определим стандартное состояние для раствора электролита.

В каждой концентрационной шкале стандартное состояние выбирается таким образом, чтобы средний ионный коэффициент активности в этой шкале стремился к единице при стремлении концентрации к нулю. Это требование остается в силе при любых температурах и давлениях. Такое требование на первый взгляд покажется странным, поскольку $\ln a_s = \ln \gamma_\pm \pm m_s$ и если $\gamma_\pm \to 1$, а $m_s \to 0$, то в конечном итоге в пределе бесконечно разбавленного раствора $\lim\limits_{m_s \to 0} \ln (\gamma_\pm m_s) = -\infty$. Однако ясно, что в стандартном состоянии

$$\mu_s = \mu_s^0, \tag{7.43}$$

что возможно только, если $a_s = 1$. Таким образом, вышеприведенное требование просто означает, что речь идет не о реальном растворе, а о некотором «гипотетическом» состоянии раствора, в котором средний ионный коэффициент активности равен 1, и, следовательно, средние моляльность, молярность или нормальность соответственно также равны единице, но это уже не разбавленные растворы. Именно поэтому это состояние и называют «гипотетическим».

Следует избегать ошибочного представления о стандартном состоянии, как состоянии бесконечно разбавленного раствора, поскольку при бесконечном разбавлении, как это было показано выше, химический потенциал обращается в $-\infty$.

Активность и коэффициенты активности, полученные в разных экспериментах на одном и том же объекте, как правило, совпадают между собой, что свидетельствует о самосогласованности этих представлений. В то же время числовые значения степени диссоциации, полученные, например, из опытов по измерению осмотического давления, давления насыщенного пара или электропроводности, не совпадают друг с другом. Таким образом, термодинамический метод описания различных взаимодействий в растворах электролитов является более надежным. При термодинамическом описании свойств раствора электролита совершенно безразлично в какой степени диссоциирован электролит, ибо это описание не раскрывает механизма межчастичных взаимодействий.

Активность представляет собой ту эффективную концентрацию, которой должна бы была обладать реальная система, чтобы производить такие же действия, как и идеальная. Теория активности пытается сохранить обычные формулировки термодинамических соотношений при помощи обычного вида термодинамических потенциалов, вводя понятие об эффективной активности, зависящей от окружающих условий и концентраций. Однако чистая термодинамика бессильна и в этом случае определить вид функциональной зависимости $\gamma = \gamma(c)$. К этой цели можно идти двумя путями: во-первых, можно экспериментально изучать законы, которым подчиняются изменения коэффициента активности при изменении концентрации, температуры и т. д. Подстановка этих эмпирических зависимостей в термодинамические формулы дает возможность вывести ряд новых соотношений и таким образом построить более или менее полную термодинамику реальных систем данного типа. Второй путь заключается в попытке раскрытия физического смысла коэффициентов активности при помощи методов, статистической механики, путем нахождения закономерностей, которым подчиняется эта величина. Первым путем шли Льюис, Бренстед, их ученики и последователи. Их работы показали, что теория активности дает чрезвычайно удобное средство для обработки экспериментальных данных и нахождения новых эмпирических закономерностей. Полученные ими результаты показывают также, что коэффициент активности является реальной физической величиной, значение которой не зависит от метода определения и представляет собой функцию (в случае разбавленных растворов очень простую) температуры и концентрации.

Дебай, Хюккель и их последователи, идя вторым путем, сумели теоретически обосновать найденные раньше эмпирические закономерности, относящиеся к коэффициенту активности и создали стройную теорию разбавленных растворов, исходя из небольшого числа физических предпосылок. Изложению этой теории и теории поляризационных взаимодействий мы посвятим следующий раздел нашей книги.

7.4. Теория Дебая – Хюккеля

В основу теории Дебая – Хюккеля положено представление о том, что отклонения свойств реального раствора электролита от идеального обусловлены только электростатическими взаимодействиями ионов между собой. Поэтому для ионного коэффициента активности можно записать:

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_i^0 - \mu_i^{\text{ид}}}{k_B T} = \frac{\Delta W_{\text{эл}}}{k_B T} = \frac{e z_i \Delta\varphi}{k_B T}, \tag{7.44}$$

где разность химических потенциалов иона в случае чисто кулоновского взаимодействия выражается в виде электрической работы переноса единичного заряда ez_i из идеального в реальное состояние.

Из формулы (7.44) видно, что для расчета коэффициента активности γ_i необходимо знать разность потенциалов $\Delta\varphi$ между двумя соседними ионами или, говоря более корректно, необходимо найти распределение поля вокруг одного, заранее выбранного в качестве центрального, иона.

Эту задачу Дебай и Хюккель решили в следующих приближениях.

1. Растворитель считается непрерывным континуумом с диэлектрической проницаемостью ε (не зависящей ни от концентрации электролита, ни от величины электростатического поля иона).
2. Распределение ионов определяется тепловой энергией и энергией электростатического взаимодействия.
3. Каждый ион окружен сферой из противоположно заряженных ионов со среднестатистическим зарядом, равным заряду центрального иона.

Распределение ионов периодически размывается тепловым потоком и подчиняется закону распределения Больцмана

$$n_i = n_0 \exp\left(-\frac{e z_i \Delta\varphi}{k_B T}\right), \tag{7.45}$$

где n_0 — концентрация ионов в единице объема раствора; n_i — концентрация ионов в объеме шарового слоя, проведенного вокруг центра тяжести иона, выбранного в качестве центрального; φ — среднее значение потенциала шарового слоя (его называют «ионной атмосферой»).

Уравнение связи между потенциалом φ в данной точке поля и зарядом ρ, порождающим это поле, основано на законе Гаусса и может быть записано

в сферических координатах с центральной симметрией в виде уравнения Пуассона:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 D}, \tag{7.46}$$

где r — расстояние от центра иона до рассматриваемой точки, плотность заряда в которой равна ρ; ε_0, D — абсолютная и относительная диэлектрические проницаемости вакуума и рассматриваемой среды.

Полный заряд в объеме δv будет равен: $(\sum n_i z_i e)\delta v$, а объемная плотность заряда, с учетом распределения Больцмана, будет равна

$$\rho = \sum n_0 e z_i \exp(-\frac{z_i e\varphi}{k_{\text{B}}T}). \tag{7.47}$$

Подставляя (7.47) в (7.46), получим основное уравнение теории Дебая–Хюккеля:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r} = -\frac{1}{\varepsilon_0 D}\sum n_0 e z_i \exp(-\frac{z_i e\varphi}{k_{\text{B}}T}). \tag{7.48}$$

Однако это уравнение не приводимо к квадратурам, поэтому его упрощают, разлагая экспоненту в ряд ($e^x = 1 - x + x^2/2! - \ldots$) и ограничиваясь двумя первыми членами ряда. (Отметим, что за счет такой процедуры распределение Больцмана, как таковое, выпадает из рассмотрения, и речь пойдет о линеаризованном распределении потенциала).

Тогда плотность заряда будет иметь следующий вид:

$$\rho = \sum n_0 z_i e + \sum n_0 \frac{z_i^2 e^2}{k_{\text{B}}T}\varphi. \tag{7.49}$$

В силу условия электронейтральности $\sum n_0 z_i e = 0$. Окончательно *уравнение Пуассона* теперь запишется в виде

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r} = \frac{e^2\sum n_0 z_i^2}{\varepsilon_0 D k_{\text{B}}T}\varphi = \varkappa^2\varphi. \tag{7.50}$$

Здесь для сокращения записи введено $\varkappa^2 = \dfrac{e^2\sum n_0 z_i^2}{\varepsilon_0 D k_{\text{B}}T}$, имеющее размерность обратной длины. Эту величину называют *Дебаевским радиусом экранирования* или радиусом ионной атмосферы. Величина $\varkappa$ указывает на характерное расстояние, на котором полностью экранируется поле данного иона. Значения $\varkappa$ для разбавленных растворов электролитов можно экспериментально проверить методом «скрещенных нитей», предложенным Дерягиным. Суть метода состоит в том, что две тончайшие металлические нити, расположенные под прямым углом друг к другу в двух параллельных плоскостях, погружаются в раствор и заряжаются одинаковыми или разными (по знаку) зарядами. За счет возникновения двойных электрических слоев на границах раздела металл–электролит возникает притяжение

или отталкивание этих нитей. Сила притяжения – отталкивания экспериментально измеряется. По формуле

$$\ln F = \text{const} - D\varkappa \tag{7.51}$$

при известном расстоянии между нитями D находят силу F и $\varkappa$. В табл. 7.5 приведены соотношения $\varkappa^{\text{теор}}/\varkappa^{\text{эксп}}$ для двух электролитов при разных концентрациях

Таблица 7.5

c, моль/л	$\varkappa^{\text{теор}}/\varkappa^{\text{эксп}}$ KCl	$\varkappa^{\text{теор}}/\varkappa^{\text{эксп}}$ KNO_3	$D \cdot 10^{-8}$, см
$3 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \pm 0,1$	–	$400 - 1500$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,09$	$100 - 1500$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \pm 0,16$	$1,25 \pm 0,15$	$50 - 200$
$1 \cdot 10^{-1}$	–	$1,20 \pm 0,15$	$10 - 50$

Как видно из таблицы, совпадение теории и эксперимента довольно хорошее только в электролитах с концентрацией $c \leqslant 10^{-3}$ моль/л. При более высоких концентрациях ошибка увеличивается. Для несимметричных электролитов эта ошибка достигает $30 - 40\,\%$. В этих экспериментах обнаружен еще один достаточно примечательный факт: диэлектрическая проницаемость раствора остается постоянной и равной диэлектрической проницаемости в объеме раствора вплоть до расстояний $\sim 25 \cdot 10^{-8}$ см, что соответствует концентрации электролита $\leqslant 10^{-2}$ моль/л, если рассчитывать по формуле для радиуса экранирования.

Таким образом, один из сомнительных пунктов теории Дебая – Хюккеля о необходимости учета диэлектрического насыщения вблизи иона (во всяком случае для разбавленных растворов) как будто снимается, т. е. при расчетах электрических характеристик разбавленных растворов можно пользоваться макроскопической величиной диэлектрической проницаемости (для воды $D = 78$).

Подстановкой $U = \varphi r$ уравнение (7.50) заменяется на более простое

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \varkappa^2 U, \tag{7.52}$$

решением которого при возврате к старым переменным будет

$$\varphi = \frac{A}{r}\exp(-\varkappa r) + \frac{B}{r}\exp(\varkappa r), \tag{7.53}$$

На расстоянии $r \to \infty$, $\varphi \to 0$, поэтому константа интегрирования $B = 0$. Для вычисления константы A воспользуемся условием электронейтральности вокруг иона на расстоянии r:

$$-z_i e = \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr. \tag{7.54}$$

Подставив в это уравнение значение ρ из (7.49), будем иметь

$$4\pi\varepsilon_0 D\varkappa^2 A\int\limits_a^\infty r\exp(-\varkappa r)dr = z_i e. \tag{7.55}$$

Нижний предел интегрирования зависит от размеров сближающихся ионов. Если это расстояние наибольшего сближения обозначить через a, то оно и будет определять один из пределов интегрирования. Интеграл в (7.55) — табличный. В результате получаем

$$A = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon_0 D}\frac{\exp(\varkappa a)}{(1+\varkappa a)}. \tag{7.56}$$

Окончательно выражение для потенциала

$$\varphi = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon_0 D}\frac{\exp(\varkappa a)}{(1+\varkappa a)}\frac{\exp(-\varkappa r)}{r}. \tag{7.57}$$

Это соотношение является основным в теории Дебая – Хюккеля для определения усредненного потенциала, создаваемого ионом в точке, отстоящей на расстояние r от иона в отсутствии внешних сил. Для вычисления работы электростатического взаимодействия ионов необходимо учесть вклады в электрическое поле как от ионной атмосферы, так и от самого центрального иона, вокруг которого сформировалась ионная сфера. Потенциал в точке, расположенной на расстоянии r от центра изолированного иона, находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_0 D$, имеет вид

$$\Delta\varphi = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon_0 Dr}. \tag{7.58}$$

Тогда разность потенциалов определится в виде

$$\Delta\varphi = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon_0 D}\frac{\exp(\varkappa a)}{(1+\varkappa a)}\frac{\exp(-\varkappa r)}{r} - \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon_0 Dr}. \tag{7.59}$$

Это уравнение справедливо при всех $r \geqslant a$. Если $r = a$, то (7.59) значительно упрощается и приобретает вид

$$\Delta\varphi = -\frac{z_i e}{4\pi\varepsilon_0 D}\frac{\varkappa}{(1+\varkappa a)}. \tag{7.60}$$

Это выражение представляет собой изменение потенциала иона при внесении его в поле соседних ионов или электрическую работу, которая определяет коэффициент активности в модели Дебая – Хюккеля (см. уравнение (7.44)). Подставляя (7.60) в (7.44), получаем выражение для коэффициента активности в растворах электролитов

$$\ln\gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 Dk_{\text{B}}T}\frac{\varkappa}{(1+\varkappa a)}. \tag{7.61}$$

Для того, чтобы не учитывать вклад в электрическое поле иона дважды (сначала как центрального, а затем как входящего в ионную атмосферу), в (7.60) введен множитель $1/2$. Подставив вместо величины $\varkappa$ его значение $\varkappa = \left(\dfrac{e^2 \sum n_0 z_i^2}{\varepsilon_0 D k_B T}\right)^{1/2}$ и учтя, что $\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 = I$ есть *ионная сила раствора*, получим более компактное выражение коэффициента активности для отдельного иона в растворе:

$$\ln \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \qquad (7.62)$$

здесь $A = \dfrac{e^3 2 N_A^{1/2}}{8\pi (\varepsilon_0 D k_B T)^{3/2}}$ и $B = \varkappa \Big/ \sqrt{I}$.

Поскольку коэффициент активности отдельного иона нельзя измерить экспериментально, используем понятие среднего ионного коэффициента активности, который запишем на основании уравнения (7.62) следующим образом:

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \left(\frac{\nu_+ z_+{}^2 + \nu_- z_-{}^2}{\nu_+ + \nu_-}\right) = -\frac{A\,|z_+\, z_-|\,\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \qquad (7.63)$$

так как $\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$.

Здесь использовано условие электронейтральности $\nu_+ z_+ = -\nu_- z_-$ и произведено преобразование

$$\left(\frac{\nu_+ z_+{}^2 + \nu_- z_-{}^2}{\nu_+ + \nu_-}\right) = \frac{-\nu_- z_+ z_- - \nu_+ z_+ z_-}{\nu_+ + \nu_-} = |z_+\, z_-|\,.$$

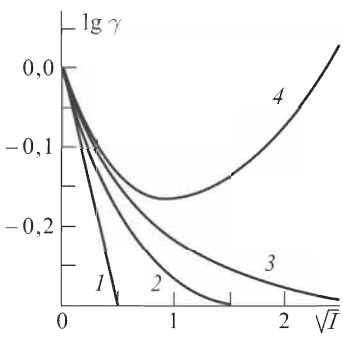


Рис. 7.7. Средний рациональный коэффициент активности NaCl при 20 °C как функция ионной силы раствора (рассчитан по уравнениям (7.64) (кривая *1*), по (7.63) при $Ba = 1$ (кривая *2*), по (7.63) при $a = 4 \cdot 10^{-8}$ см (кривая *3*) и кривая *4* — эксперимент

Если слагаемое $Ba\sqrt{I} \ll 1$, то уравнение (7.63) принимает вид

$$\ln \gamma_\pm = -A\,|z_+\, z_-|\,\sqrt{I}, \qquad (7.64)$$

получившего название *предельного закона Дебая – Хюккеля*.

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что предельный закон выполняется при ионных силах менее 0,001 М (рис. 7.7).

При более высоких концентрациях коэффициенты активности, предсказанные предельным законом, меньше экспериментально измеренных. Несколько более усложненный подход, основанный на формуле (7.63), дает изгиб кривой $\ln \gamma_\pm = f(\sqrt{I})$, приближающийся

к экспериментальным данным. Однако это возможно только при правильном учете параметра a, что должно привести к созданию новых модельных представлений. Были сделаны многочисленные попытки расширения диапазона применимости теории Дебая – Хюккеля или ее модификаций преимущественно за счет учета следующих эффектов: изменения диэлектрической проницаемости растворителя вблизи иона за счет поля ионов и их плотности, возможности появления ассоциации и специфического взаимодействия ионов друг с другом. Как правило эти подходы опираются на статистический аппарат термодинамики с использованием метода коррелятивных функций. Однако учет всех видов взаимодействий приводит либо к необходимости решать сложные дифференциальные уравнения, что возможно только численными методами на достаточно быстродействующих вычислительных машинах, либо применять асимптотические разложения с исключением слагаемых высокого порядка малости, что в конечном итоге мало отличается от метода Дебая – Хюккеля.

7.5. Поляризационная теория

В основе теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля лежит предположение о полной диссоциации электролита, ионы которого распределены в объеме раствора по закону Больцмана. При этом в показателе экспоненциального распределения используется потенциальная энергия $z_i e\varphi$ заряженной частицы (иона), находящейся в точке с потенциалом φ. Кроме того, в микроуравнениях, относящихся к взаимодействию ионов на расстояниях порядка молекулярных, используются макроскопические величины диэлектрической проницаемости ε.

Таким образом, все взаимодействия сведены к кулоновским и никак не учтены явления сольватации. Между тем, как мы видели ранее, явления сольватации сопровождаются довольно сильными энергетическими эффектами, зависящими от природы и концентрации электролита, а также от растворителя. В связи с этим, очевидно, необходим несколько иной подход, который бы учитывал вышеперечисленные свойства раствора. Прежде всего напрашивается модель диполь – дипольного взаимодействия. Такая модель способна описать электролит не только в виде ионов, но и в виде нейтральных, но дипольных молекул растворенной соли с разнесенными в пространстве зарядами. Чтобы выяснить природу этого явления, целесообразно несколько искусственно разбить потенциальную энергию W на две части: короткодействующую (квантовую) часть W_s взаимодействия частицы с ближайшими молекулами среды и дальнодействующую (кулоновскую) W_L, которая описывает взаимодействие заряженной частицы с электрическими диполями молекул растворителя, расположенными вне первой сольватной оболочки.

В ряде случаев взаимодействие молекул растворенного вещества с ближайшими молекулами среды настолько велико, что между ними возникает настоящая химическая связь, и образуется новая молекула, которая

в дальнейшем выступает как самостоятельная единица. Так обстоит дело, например, с ионами переходных металлов в воде, которые образуют химически устойчивые аквакомплексы. Основной эффект этого взаимодействия состоит в том, что вокруг частицы образуется некоторая эффективная клетка, в которой частица проводит довольно длительное время ($10^{-9} \div 10^{-11}$ с), совершая колебания. В среднем через каждый интервал времени τ_d частица совершает диффузионный «перескок» в соседнюю клетку, если таковая существует, или заметно деформирует старую клетку, меняя свою равновесную координату центра тяжести. Наиболее важным является то, что в отличие от газовой фазы в жидкости все $3N$ степеней свободы N-атомной частицы оказываются колебательными: свободное поступательное движение заменяется на колебание центра тяжести, а свободное вращение — на ориентационное колебание. Рассмотренная картина, носящая название *клеточного эффекта*, не является чем-то специфическим для полярных растворителей, она существует во всех жидкостях.

Характерным для полярных сред является тот факт, что энергия дальнодействующей кулоновской составляющей потенциала W_L весьма велика и составляет несколько десятков килокалорий на моль. В этом нетрудно убедиться, если воспользоваться любой грубой моделью для оценки электростатической составляющей энергии сольватации ионов в полярных растворителях, например моделью Борна.

Для количественного описания потенциала W_L необходимо учесть, что введенная в ту или иную среду частица создает поле (*электрическая индукция* $\mathbf{D}$). На это поле накладывается еще электрическое поле $\mathbf{E}_m$, создаваемое дипольными молекулами полярной среды. В результате суммарное электрическое поле можно записать в виде $\mathbf{E} = \mathbf{D} + \mathbf{E}_m$. Источник поля среды $\mathbf{E}_m$ — неравномерно распределенный в пространстве заряд (например, заряд внутри дипольной молекулы среды), который может быть описан с помощью *вектора поляризации* $\mathbf{P}$, равного удельному дипольному моменту среды. Чем больше поляризуется среда, тем большее электрическое поле $\mathbf{E}_m$ она создает. Таким образом, вектор поляризации качественно выражает и удельный дипольный момент среды, и поле, создаваемое диполями. В результате суммарное поле в среде

$$\mathbf{E} = \mathbf{D} - 4\pi\mathbf{P}. \tag{7.65}$$

Теперь можно записать и энергию взаимодействия заряженных частиц с диполями среды. Дипольный момент, заключенный в элементарном бесконечно малом объеме dv вблизи точки пространства $\mathbf{r}$, равен $\mathbf{P}(\mathbf{r})dv$. Как известно, энергия взаимодействия диполя с электрическим полем равна произведению вектора дипольного момента на вектор электрического поля (со знаком минус), поэтому энергия взаимодействия заряженных частиц, создающих поле $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ в точке $\mathbf{r}$, с диполями среды, находящимися в этой точке $\mathbf{P}(\mathbf{r})dv$, равно — $\mathbf{D}(\mathbf{r})\mathbf{P}(\mathbf{r})dv$, а энергия взаимодействия частиц со всей средой получится суммированием всех точек пространства, в которых находятся диполи среды:

$$W_L = -\int \mathbf{D}(\mathbf{r})\mathbf{P}(\mathbf{r})dv. \tag{7.66}$$

Говоря о поляризации среды $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, мы здесь подразумеваем так называемую *динамическую поляризацию*, а не ее среднее равновесное значение $\langle\mathbf{P}(\mathbf{r})\rangle$ (угловыми скобками обозначено квантовостатистически усредненное значение поляризации). Чтобы пояснить разницу между этими понятиями, напомним, что, например, в отсутствие внешнего поля $\mathbf{D}$ среда в общем не поляризована ($\langle\mathbf{P}(\mathbf{r})\rangle = 0$), в то время как $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ в каждый данный момент времени может быть отлична от нуля из-за движения электронов и колебания ядер в молекулах среды (вследствие ангармоничности колебательного движения). На языке статистической физики динамической поляризации соответствует флуктуационная поляризация, обусловленная тепловым движением частиц среды. Если внешнее поле не слишком велико (обычно меньше, чем $10^6 \div 10^7$ В/см), средняя поляризация $\langle\mathbf{P}(\mathbf{r})\rangle$ пропорциональна $\mathbf{E}$.

Таким образом, полную энергию взаимодействия частицы со всей средой для единицы объема раствора получим суммированием всех точек пространства $\mathbf{r}$, в которой находятся диполи среды.

$$W = -\int \mathbf{P}(\mathbf{r}) d\mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{7.67}$$

(здесь $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = pV$, а p — удельная поляризация единицы объема). Поскольку логарифм коэффициента активности (по определению) представляет собой работу переноса вещества из идеального в реальное состояние, то считая чистый растворитель идеальным состоянием среды, а раствор — возмущенным, запишем это в виде

$$\ln\gamma_1 = \frac{\mu_1^0 - \mu_1}{k_\text{B}T} = -\frac{1}{k_\text{B}T}\int \mathbf{P}(\mathbf{r}) d\mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{7.68}$$

(здесь μ_1^0, μ_1, $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ — соответственно, химический потенциал растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе (который принят за идеальное состояние) и в растворе данной концентрации, вектор поляризации растворителя и вектор напряженности электрического поля в рассматриваемом единичного объеме V).

Напряженность электрического поля запишем в виде основной электростатической теоремы Гаусса как

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = 4\pi(\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}}). \tag{7.69}$$

Поскольку плотность связанного заряда выражается как дивергенция поляризации, т. е.

$$\operatorname{div}\mathbf{P} = -4\pi\rho^{\text{связ}}, \tag{7.70}$$

то теперь (7.69) следует переписать в виде

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = 4\pi(\rho^{\text{своб}} - \operatorname{div}\mathbf{P}). \tag{7.71}$$

В свою очередь

$$\operatorname{div}\mathbf{P} = \operatorname{div}\beta\mathbf{E} = \beta\operatorname{div}\mathbf{E} + \mathbf{E}\operatorname{div}\beta, \tag{7.72}$$

(где $\beta = \dfrac{N\mu_0^2}{3k_{\text{в}}T} \approx \varepsilon$ — поляризуемость единичного объема среды — считается постоянной и примерно равна диэлектрической проницаемости изотропного диэлектрика. На самом деле она зависит от поля, однако в качестве первого приближения будем рассматривать ее постоянной). В случае изотропной среды $\operatorname{div}\beta = 0$ и тогда (7.71) можно представить в виде

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = \frac{4\pi\rho^{\text{своб}}}{1+4\pi\beta} = \frac{dE}{dr} + \frac{2E}{r}. \tag{7.73}$$

(В (7.73) правая часть выражена в сферических координатах с центральной симметрией, т. е. начало координат расположено в точке источника поля, r — численное значение радиуса-вектора от источника поля к любой точке среды на сфере вокруг источника).

В качестве источника поля служит либо ион, если молекула электролита диссоциирована, либо полюса диполя молекулы непродиссоциированной соли, т. е. любые произвольно распределенные заряды являются суперпозицией полей Кулона точечных зарядов. Тогда в первом приближении для заряда e, симметрично расположенного в сферической полости, образованной молекулами среды радиуса r, эта энергия определяется формулой

$$W = -\frac{e^2}{2r}. \tag{7.74}$$

(Чтобы дважды не учитывать энергию взаимодействия каждой пары зарядов в (7.74), в знаменатель вводится множитель 2). Плотность свободного заряда выразим через распределение Больцмана, по которому число положительных и отрицательных зарядов в единичном элементе объема раствора, где потенциал имеет значение e/r, определяется как

$$\rho^{\text{своб}} = ne\left[\exp\left(-\frac{e^2}{2rk_{\text{в}}T}\right) - \exp\left(+\frac{e^2}{2rk_{\text{в}}T}\right)\right] = 2ne\,\operatorname{sh}\left(\frac{e^2}{2rk_{\text{в}}T}\right), \tag{7.75}$$

где $\dfrac{e^2}{2rk_{\text{в}}T} = W$ — электрическая работа любого единичного заряда (свободного или связанного) в произвольной точке пространства $\mathbf{r}$.

С учетом (7.70) и (7.75) уравнение (7.73) в сферических координатах с центральной симметрией записывается в виде

$$\frac{dE}{dr} + \frac{2E}{r} = \frac{8\pi ne}{1+4\pi\beta}\operatorname{sh}\left(\frac{e^2}{2k_{\text{в}}Tr}\right). \tag{7.76}$$

Введем обозначение $\dfrac{e^2}{2rk_{\text{в}}T} = x$ и выразим r и n через x, считая, что одна частица растворенного вещества занимает объем $v = (2r)^3$. Тогда (7.76) будет выглядеть так:

$$\frac{dE}{dx} + \frac{2E}{x} = mx\operatorname{sh}x. \tag{7.77}$$

Здесь $m = \dfrac{\pi e}{1+4\pi\beta}\left(\dfrac{2k_{\text{B}}T}{e^2}\right)^2$. Решение уравнения (7.77) находится в виде произведения двух функций $E = u(x)v(x)$. Подставив полученное выражение производной в уравнение (7.77), получим

$$-u\frac{dv}{dx} - v\frac{du}{dx} + \frac{2vu}{x} = mx\,\mathrm{sh}\,x. \tag{7.78}$$

Выберем функцию $v(x)$ такой, чтобы

$$-v\frac{du}{dx} + \frac{2vu}{x} = 0. \tag{7.79}$$

Разделяя переменные относительно функции u(x) и интегрируя, находим, что

$$u(x) = C_1x^2. \tag{7.80}$$

Подставляя найденное значение $u(x)$ в (7.78) и учитывая, что $-v\dfrac{du}{dx} + \dfrac{2vu}{x} = 0$, получим уравнение

$$-C_1x^2\frac{dv}{dx} = mx\,\mathrm{sh}\,x, \tag{7.81}$$

которое также просто решается разделением переменных:

$$u = -\frac{m}{C_1}\left(x + \frac{x^3}{3\cdot 3!} + \frac{x^5}{5\cdot 5!} + \dots\right) + C_2. \tag{7.82}$$

Подставляя полученные выражения для u(x) и $v(x)$ в формулу (7.78), получим окончательно

$$\Delta E = -ax^3\delta(x), \tag{7.83}$$

где $\Delta E = E - C_1C_2x^2 = E - E_0$ (постоянная $E_0 = C_1C_2x^2$ — напряженность поля в бесконечно разбавленном растворе), $a = \dfrac{\pi(2k_{\text{B}}T)^2}{e^2(1+4\pi\beta)}$, $x = \dfrac{2n^{1/3}e^2}{2k_{\text{B}}T}$ и

$$\delta(x) = \left(x + \frac{x^3}{3\cdot 3!} + \frac{x^5}{5\cdot 5!} + \dots\right).$$

Теперь, зная величину поля как функцию концентрации растворенного вещества можно рассчитать поляризацию молекул растворителя в единичном объеме. Используем для этой цели выражение для поляризации молекул растворителя

$$P = \sum N_i\langle p_i\rangle = \sum N_i(\langle p_{i\,\text{ор}}\rangle + \langle p_{i\,\text{инд}}\rangle) = \\ = \sum N_i\left(p_i^0\,\mathrm{th}\,\frac{p_i^0\Delta E}{k_{\text{B}}T} + \alpha_i(E)\Delta E\right). \tag{7.84}$$

Здесь p_i^0 и $\alpha_i(E)$ соответственно — дипольный момент и поляризуемость единичной молекулы. И если ориентационная поляризация $\langle p_{i\,\text{ор}}\rangle = \left(p_i^0 \operatorname{th}\frac{p_i^0 \Delta E}{k_B T}\right)$ по мере увеличения напряженности поля стремится к насыщению, то $\langle p_{i\,\text{инд}}\rangle = \alpha(E)\Delta E$ может только увеличиваться. Поскольку электронная поляризуемость $\alpha(E)$ сама является функцией поля (например, для бензола увеличение электронной поляризуемости в поле световой волны в области длинноволновой УФ полосы (~ 2 эВ) составляет $20 \div 30\,\%$), то это увеличение имеет параболический характер.

Подставляя (7.84) в формулу (7.68), получим окончательное уравнение для коэффициента активности соли:

$$\ln\gamma = \ln \operatorname{ch}^{-1}\frac{p_1^0 \Delta E}{k_B T} + \frac{\alpha \Delta E^2}{2k_B T}, \tag{7.85}$$

которое, после подстановки выражения для ΔE, запишем в виде

$$\ln\gamma = \ln \operatorname{ch}^{-1}\frac{p_1^0 a n \delta(x)}{k_B T} + \frac{\alpha a^2 n^2 \delta^2(x)}{2k_B T}. \tag{7.86}$$

(При интегрировании (7.68) принято, что $\alpha(E) = \alpha = \text{const}$). В уравнении (7.86) первый член представляет ориентационную поляризацию молекул растворителя и при малых концентрация является превалирующим; повышение концентрации раствора вызывает быстрое увеличение второго члена (квадратичная зависимость по напряженности поля ΔE), связанного с электронной поляризуемостью α растворителя; кривая $\gamma = \gamma(n)$ замедляет свой темп и, наконец, проходит через минимум. Производная $\partial \ln\gamma/\partial n$ в точке минимума позволяет оценить напряженность поля ΔE в этой области и концентрацию электролита ($n_{\min}$). Выбор степени приближения $\delta(x) = (x + \frac{x^3}{3\cdot 3!} + \frac{x^5}{5\cdot 5!} + \dots)$ определяет согласованность с экспериментом $\gamma = \gamma(n)$.

Таким образом, рассматривая сольватационные эффекты между компонентами раствора на основе простейших поляризационных взаимодействий, удается непротиворечиво объяснить не только концентрационную зависимость $\gamma = \gamma(n)$, но и появление минимума коэффициента активности. Данный подход открыт для дальнейшего развития и усовершенствования, поскольку не содержит каких-либо предпосылок, связанных с модельными представлениями о строении жидкого раствора.

7.6. Растворы, содержащие сольватированные электроны

Физические и химические свойства всего многообразного мира так или иначе определяются свойствами электронов, являющихся неотъемлемыми частями атомов и молекул. С момента открытия электрона физики рассматривают его как независимую частицу, обладающую зарядом, массой и спином. Для химика же более привычно представление об электроне как

составной части молекул, обусловливающей химическую связь, и как о частице, принимающей участие в окислительно-восстановительных реакциях. Однако исследования последних двух десятилетий показали, что электрон можно рассматривать и как независимый реагент. Например, в простейшей реакции ионизации водорода $H \rightarrow H^+ + e^-$, которую можно инициировать с помощью ионизирующего излучения или высокой температуры, продуктами реакции являются совершенно самостоятельные реагенты, способные взаимодействовать в растворе с молекулами растворителя.

Особенностью химических реакций является передача электрона от одного атома или молекулы к другим. Процесс передачи электрона вовсе необязательно реализуется переходом *свободного* электрона. Электрон может быть отщеплен от реагента, если в его непосредственном соседстве находится электронный акцептор. Прирост свободной энергии при акцептировании электрона должен превосходить энергию, необходимую для его отщепления от электронного донора. Освобождение электрона можно также осуществить, сообщая донорной системе избыточную энергию с помощью теплового, фотохимического или электростатического воздействия. Такой процесс происходит независимо от наличия каких-либо акцепторов электронов. Отщепленный электрон диффундирует в среде до его захвата в результате одного из двух возможных актов. Он может присоединиться к атому или молекуле, которые обладают положительным сродством к электрону. В то же время, если электрон перемещается в конденсированной среде, состоящей из молекул с нулевым или отрицательным электронным сродством, он оканчивает свой путь в «ловушке», образованной его собственным поляризационным полем. Такой «захваченный» электрон уже не в состоянии свободно перемещаться в веществе. Из своей потенциальной ямы электрон может освободиться только при условии, если он приобретет энергию извне или перейдет в соседнюю ловушку. Электрон, захваченный в растворителе, отличается от свободного электрона меньшей подвижностью и большей локализацией. Кроме того, захваченный электрон характеризуется отрицательной свободной энергией образования, т. е. является термодинамически более стабильным. Эти свойства, напоминающие свойства отрицательного сольватированного иона, позволяют рассматривать электрон как особую гидратированную частицу. В общем смысле электронный акцептор также можно рассматривать как ловушку, в которой электрон локализован гораздо сильнее, чем в ловушке, образованной молекулами растворителя. Электрон, окруженный ориентированными молекулами растворителя, является (и это его наиболее существенная в химическом отношении характеристика) необычайно активным электронным донором. Такое образование, существующее в жидкостях, называется *сольватированным электроном* e_s, если же растворителем является вода, то это *гидратированный электрон* e_{aq}.

Открытие сольватированных электронов — одно из важнейших достижений химии XX века, имеющее многочисленные применения в химии и особенно в электрохимии. Однако до сих пор в учебной электрохимической литературе или совсем не упоминается о свойствах сольватированного

электрона, или упоминается слишком фрагментарно. Между тем сольватированные электроны, наряду с ионами H^+ и OH^-, являются основными активными частицами в водных растворах. Поскольку в настоящее время уже имеется ряд фундаментальных обзоров, посвященных сольватированному электрону, в данном разделе будут рассмотрены лишь некоторые свойства этих частиц.

Свойства сольватированного электрона. Гидратированный электрон — один из членов многочисленного семейства сольватированных электронов — впервые был обнаружен в аммиаке более столетия назад. При растворении щелочных металлов в аммиаке не образуется, как вначале ожидалось, металлоаммиачных солей, а в концентрированных растворах $M-NH_3$ валентный электрон находится в свободном состоянии; в разбавленных же растворах он связывается с молекулами растворителя, которые его окружают. Вплоть до настоящего времени теория металлоаммиачных растворов основывается на этих представлениях. Впоследствии такие явления наблюдались также при растворении щелочноземельных и редкоземельных металлов в аминах, амидах, спиртах и эфирах. Одним из наиболее удивительных свойств растворов $M-NH_3$ является их расслоение при определенных условиях. Так, например, раствор $Na-NH_3$ с концентраций $\sim$ 4% при температуре ниже 230 К распадается на две несмешивающиеся жидкие фазы. Фаза с бóльшим содержанием металла, будучи более легкой, всплывает наверх и располагается над более тяжелой малоконцентрированной фазой. Верхняя фаза, проводящая электрический ток, имеет бронзовую окраску, нижняя, непроводящая фаза, — чернильно-синий цвет. Бронзовая фаза при увеличении концентрации растворенного металла испытывает резкий экспоненциальный рост электропроводности, являющийся следствием увеличения степени ионизации металла на катион и свободный электрон. Из рис. 7.8 видно, что кривые настолько схожи между собой, что приходится изображать их в различных масштабах. Единственное различие заключается в более слабой концентрационной зависимости для двухвалентных металлов. Аналитически эти зависимости можно представить приближенным уравнением

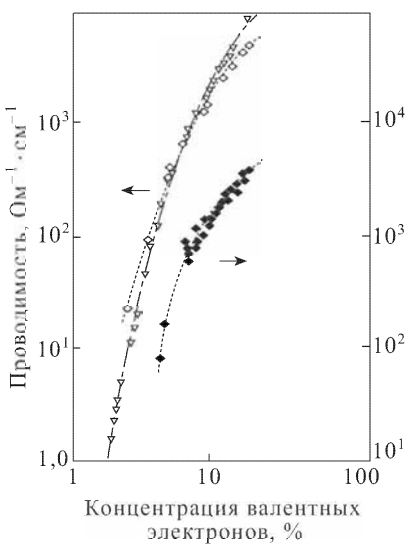


Рис. 7.8. Проводимость растворов $Ca-NH_3$, $Li-NH_3$ и $K-NH_3$ при 223 К

$$\varkappa \approx n^3, \tag{7.87}$$

где n — плотность валентных электронов. При высоких плотностях электропроводность металлоаммиачных растворов иногда превосходит электропроводность металлической жидкой ртути. Объяснением такого свойства сольватированных электронов является понижение эффективной энергии ионизации металла с увеличением плотности раствора и, как следствие, увеличение концентрации «свободных» электронов n_e. При постоянной подвижности электронов μ_e увеличение n_e влечет за собой увеличение удельной электропроводности

$$\varkappa = en_e\mu_e. \tag{7.88}$$

Поскольку гидратированный электрон — простейший пример слабо связанного электронного донора, то его можно считать модельным реагентом по отношению к многочисленным термическим и фотохимическим окислительно-восстановительным процессам. Анализ реакционной способности e_{aq} позволяет благодаря простоте этого существующего в водных системах электронного донора получать важную информацию не только о природе процессов передачи электрона, но также о природе самих акцепторов.

Поскольку e_{aq} имеет малое время жизни и быстро реагирует со следовыми количествами некоторых примесей, то следует ожидать, что реакции с его участием легко поддаются наблюдению только при условии, если они происходят с достаточно высокими скоростями — константы скорости реакций второго порядка должны превышать 10^4 моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. Практически все реакции с гидратированными электронами являются экзотермическими.

Естественно, между вероятностями переноса электрона и электронным сродством акцептора должна существовать определенная связь. Однако тот факт, что скорости реакций e_{aq} со многими общеизвестными окислителями лимитируются диффузией, не вызывает сомнения. Многие из продуктов таких реакций представляют собой короткоживущие промежуточные соединения, термодинамические свойства которых поэтому могут быть установлены лишь путем заключений по аналогии или с помощью косвенных методов. Таким образом, e_{aq} представляет собой не только реагент, участвующий в процессах переноса электрона, но также и ценный инструмент исследования, служащий для установления термодинамических свойств как известных, так и вновь получаемых химических соединений.

Наше обсуждение роли e_{aq} в химии было бы неполным без упоминания о его значении в осуществлении различных синтезов. Гидратированные электроны образуют большое число активных промежуточных восстановленных продуктов, причем некоторые из них были получены впервые. К ним относятся неорганические ионы: Co^+, Ni^+, Mn^+, NO_3^-, BrO_3^-, I_2^-, а также такие органические частицы, как $PhCOO^{2-}$, $PhNO_2^-$, $C_{10}H_8^-$, $(CH_3)_2CO^-$ и др. Все эти вещества являются короткоживущими, так как после образования они быстро рекомбинируют или диспропорционируют.

В настоящее время разработано большое количество методов получения сольватированных электронов; к ним можно отнести реакции электрохимического восстановления, фото- и электрохимическую эмиссию, радиолиз, фотолиз и др. Одним из наиболее удобных способов генерирования электронов является эмиссия при катодной поляризации металлов, погруженных в раствор электролита. Поскольку работа выхода электрона из металла при его погружении в среду понижается, то вероятность эмиссии электронов сильно увеличивается. Приложение отрицательного потенциала к катоду от внешнего источника тока еще более увеличивает эту вероятность, так что концентрация электронов, покинувших поверхность металла, может быть довольно значительной.

Первой стадией процесса эмиссии является переход электрона за пределы двойного электрического слоя, в котором реализуется наибольший скачок потенциала. По всей вероятности, в этом слое электрон все еще принадлежит металлу и является как бы «сухим». Выйдя за пределы двойного слоя, электрон уже не находится в мощном электрическом поле поверхности металла, и за время порядка $10^{-12} \div 10^{-13}$ с превращается в тепловой электрон с энергией $\sim k_{\text{B}}T$. Процесс термализации происходит на довольно значительных расстояниях от поверхности металла, достигающих $10 \div 50$ Å. Следующей стадией является процесс сольватации, обычно продолжающийся в течение $\approx 10^{-11}$ с (для воды, например, это время равно $< 2 \cdot 10^{-12}$ с, а для метанола $\sim 10^{-11}$ с). На рис. 7.9 изображена условная схема эмиссии электрона из металла-эмиттера.

При эмиссии электрона из металла в раствор, в отличие от вакуума, вследствие наличия двойного электрического слоя на границе металл–раствор концентрация эмиттированных электронов зависит от приложенного извне потенциала. В вакууме изменение потенциала между катодом (эмиттером) и анодом линейно на всем пространстве промежутка, вследствие чего работа выхода электрона практически не зависит от величины приложенного напряжения и определяется лишь природой металла-эмиттера. При контакте металла с электролитом скачок потенциала реализуется в слое толщиной в несколько ангстрем, напряженность поля E в таком промежутке достигает десятков и сотен миллионов В/см (рис. 7.10).

Поэтому наложение внешнего поля может сильно изменить величину E. Как следствие этого изменится и поток эмиссии электронов. В отличие от вакуума конечным состоянием электрона является новая частица — сольватированный электрон.

Время жизни электрона в сольватированном состоянии может быть достаточно долгим — от 10^{-3} до нескольких секунд. Например, в воде время жизни гидратированного электрона составляет 10^{-3} с, а в гексаметилфосфортриамиде оно растягивается до нескольких секунд. При наличии в растворе акцепторов электронов может происходить захват электронов этими акцепторами или реакция химического взаимодействия с молекулами растворителя с образованием нового химического соединения, иногда с очень необычными свойствами.

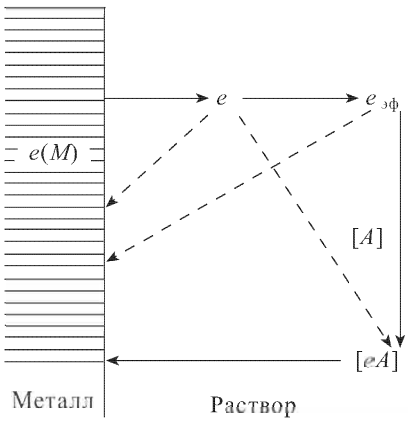


Рис. 7.9. Стадии эмиссии электрона из металла в раствор

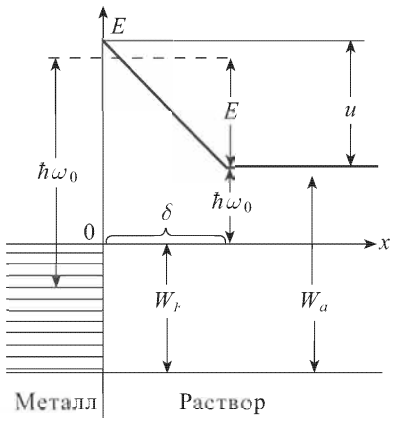


Рис. 7.10. Схематическое изображение потенциального барьера на границе металл – раствор

Электроны в различной степени претерпевают сольватацию во всех жидкостях. В неполярных жидкостях электронно-молекулярные взаимодействия достаточно слабые. Близкодействующие силы отталкивания между квазисвободным электроном и связанными электронами молекул растворителя частично компенсируются дальнодействующими поляризационными силами.

В полярной жидкости наряду с этими взаимодействиями существуют значительно превосходящие их близкодействующие силы отталкивания между электроном и средой, которые ориентируют молекулы растворителя вокруг электрона и тем самым вызывают образование «полости».

Электрон, находящийся в такой яме, имеет дискретные энергетические уровни и характеризуется определенным короткоживущим интенсивным спектром поглощения. Для водного раствора максимум полосы поглощения гидратированного электрона при 25 °С находится при длине волны 720 нм (1,73 эВ) (рис. 7.11). Спектр гидратированного электрона не зависит от способа генерации электрона, так же, как форма спектральной полосы не зависит от pH раствора.

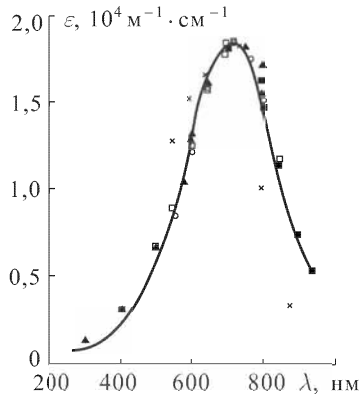


Рис. 7.11. Спектры поглощения e_{aq}^-, полученные различными способами

Примерно такой же вид имеют спектры сольватированного электрона в других растворителях (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Растворитель	Химическая формула	λ_{max}, нм
Метанол	CH_3OH	620
Этанол	C_2H_5OH	730
н-Пропанол	C_3H_7OH	308
н-Бутанол	C_4H_9OH	680
Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	750
Этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	580
Глицерин	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	550
Этилендиамин	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	1350
Диметилформамид	$HCON(CH_3)_2$	1680
Диметилсульфоксид	$(CH_3)_2SO$	> 1600

При увеличении температуры спектр поглощения как целое без изменения интенсивности сдвигается в сторону меньших энергий с темпом $d(h\nu)/dT = -2,9 \cdot 10^{-3}$ эВ/град.

Повышение давления смещает λ_{max} в коротковолновую область. Инертные соли также смещают спектр в сторону коротких волн. Так, например, при введении в воду LiCl с концентрацией 15 М спектр сдвигается в сторону коротких волн с 720 нм до 580 нм. При этом форма полосы поглощения остается неизменной, а коэффициент экстинкции лишь немного меньше такового в чистой воде. В табл. 7.7 сведены некоторые данные по смещению максимума полосы поглощения гидратированного электрона в водных растворах. Это смещение в среднем составляет $\dfrac{\partial \lambda_{max}}{\partial \ln a_s} \approx 0,03$ эВ.

Таблица 7.7

Вещество	$MgCl_2$	KF	KF	NaOH	KOH	LiCl
c, моль/л	4,6	7,0	12,2	15,0	15,0	15,0
λ_{max}	1,907	1,907	2,049	1,97	1,873	2,101
$d\lambda/dn_a$	0,015	0,034	0,040	0,020	0,014	0,025

В исследованиях по фотоэмиссии электронов в разбавленных растворах электролитов были получены примерно такие же значения изменения работы выхода электрона из ртути. В табл. 7.8 приведены значения работы выхода электрона из ртути (при электродном потенциале $E = -1,5$ В) в водных растворах KOH различной концентрации.

Таблица 7.8

c, моль/л	1,00	0,10	0,03	0,01	0.003
W, эВ	3,29	3,34	3,36	3,37	3,42

По данным таблицы (с учетом разброса экспериментальных значений) $\partial W/\partial \ln c_{\text{кон}} \approx k_{\text{B}}T/e = 0,025$ В. Очень показательными являются экспериментальные данные по исследованию вольтамперных зависимостей процессов выделения водорода из кислых водных растворов.

Десятикратное увеличение концентрации инертных солей независимо от их природы вызывает при одной и той же плотности поляризующего тока смещение перенапряжения выделения водорода на 59 мВ. На рис. 7.12 показана такая зависимость при добавках в раствор соли KCl разной концентрации. Такой же характер кривых наблюдался в растворах, содержащих добавки солей $BaCl_2$, $LaCl_3$, K_3PO_4 и не только на ртути, но и на других электродах. Очевидно, данное явление связано с понижением уровня проводимости электронов в растворе, что и вызывает понижение перенапряжения выделения водорода.

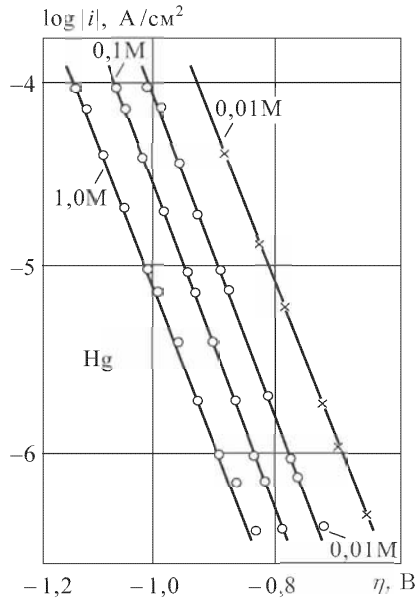


Рис. 7.12. Влияние добавок KCl на смещение потенциала перенапряжения выделения водорода на ртути

Гидратированный электрон имеет заряд, равный -1. Такой вывод был получен на основе импульсного радиолиза при исследовании реакции e_{aq} с различными ионами в зависимости от ионной силы раствора.

Для названных реакций закономерности, вытекающие из уравнения Бренстеда–Бьеррума (связывающего константу скорости реакции с квадратным корнем из ионной силы раствора), выполняются практически без отклонений. Эквивалентная проводимость $e_{aq}\lambda = 198,0\ \text{Ом}^{-1}\text{см}^2$, подвижность $\mu = (1,98 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}\ \text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Обе эти величины близки к подвижности и эквивалентной электропроводности иона OH^- и намного выше таких же характеристик, например, галогенид-ионов.

Поскольку эквивалентная электропроводность e_{aq} заметно превышает эквивалентные электропроводности остальных ионов (за исключением H_3O^+ и OH^-), следует предполагать, что механизм диффузии e_{aq} также

отличается от механизма диффузии других ионов. В то же время механизм Гротгуса (эстафетный перенос), который объясняет поведение H_3O^+ и OH^-, для e_{aq} неприменим. Можно предположить, что электрон перемещается в растворе путем очень быстрых переходов из одной ловушки в другую.

Существует два объяснения механизма переноса электрона от занимаемого им места в растворителе на орбиталь растворенного вещества. Первый — классический механизм — предполагает перекрывание электронных орбиталей молекулы растворенного вещества с орбиталями e_{aq} и последующий быстрый перенос электрона. Второй механизм — неклассическое туннелирование электрона через потенциальный барьер, разделяющий гидратированное состояние электрона и состояние электрона, внедренного в молекулу акцептора. Этот механизм включает в себя электронную поляризацию молекулы акцептора, происходящую одновременно с электронным переносом и не требует внутримолекулярного перемещения атомов до момента электронного переноса.

Невероятно большой для такой громадной частицы, как гидратированный электрон, коэффициент диффузии наводит на мысль, что диффузия e_{aq} происходит путем туннелирования на значительные расстояния из одной полости в другую без образования переходного состояния. Такой механизм находит подтверждение при количественном анализе большого числа диффузионно лимитируемых реакций. При этом первичные продукты реакций обязательно находятся в возбужденном состоянии. Только лишь туннельным механизмом электронного переноса можно обосновать равенство констант скоростей реакций ароматических соединений в воде и в метаноле.

Если бы эти реакции протекали по классическому механизму, то различие в энергии сольватации реагентов и продуктов в каждой из этих сред потребовало бы разной энергии активации, и, как следствие, должно было бы привести к разнице в константах скорости реакции.

Радиус сольватированного электрона зависит от природы растворителя и оценивается для воды величиной $2,5 \div 3,0 \cdot 10^{-8}$ см. Исходя из этих данных, можно принять, что e_{aq} является «большим ионом».

Исследование константы равновесия реакции

$$e_{aq} + H_2O = H + OH^- \qquad (7.89)$$

дало возможность установить термодинамические свойства гидратированного электрона. Константа равновесия этой реакции $K_a = 7 \cdot 10^{-7}$ соответствует стандартному потенциалу гидратированного электрона ($E = -2,87$ В). Он на $0,67$ В отрицательнее стандартного потенциала атома H и является более мощным восстановителем, чем последний.

Реакционная способность e_{aq}. Известно большое число реакций с участием гидратированного электрона. Эти реакции можно подразделить на три группы: а) присоединение e_{aq} к ионам (простое восстановление); б) присоединение e_{aq} к нейтральным молекулам и в) диссоциативное присоединение e_{aq}.

Методами импульсного радиолиза к настоящему времени идентифицированы самые разнообразные продукты этих реакций, и тем самым доказано, что сольватированный электрон является равноправным участником многих химических процессов.

Предполагается, что все реакции с участием гидратированного электрона в жидкой воде имеют одну и ту же энергию активации, равную примерно $3 \div 4$ ккал/моль. Так как маловероятно, чтобы такая постоянная энергия активации была следствием одинаковых энергетических характеристик промежуточных состояний для различных веществ, то очевидно, что инвариантность энергии активации соответствует энергетическим переходам, присущим самому сольватированному электрону. Возможно, для реакции электрон должен стать более локализованным, чем в основном состоянии. Локализация, требующая энергии активации, происходит с образованием подходящей «дырки» в растворителе. Альтернативой может быть следующее предположение. Энергия 3 ккал/моль представляет собой энергию, необходимую для подавления сил молекулярной ориентации воды вокруг e_{aq}, вследствие чего электрон оказывается связанным только поляризационными силами. Энергия поляризации, составляющая более 90 % энергии гидратации e_{aq}, по-видимому, не является барьером для электронного переноса. Ориентационная энергия сольватной оболочки равна энергии, необходимой для диффузии воды или других веществ в воде, — процесса, который включает в себя образование дырки. В пользу данной гипотезы говорит тот факт, что фотолитическое освобождение e_{aq} из гидратной сферы происходит в возбужденном «домене» с выделением энергии, равной 3,5 ккал/моль. Эта энергия представляет собой разность между средней энергией фотона и энергией гидратации электрона. Из приведенных рассуждении ясно, что равенство энергии активации для быстрых и медленных реакций e_{aq} и энергии активации диффузии растворенных веществ в воде не является случайным.

Численную величину энергии гидратации электрона

$$e_g^- \rightarrow e_{aq}^- + \Delta G_1 \qquad \text{(A)}$$

получим, используя следующий термодинамический цикл:

$$e_{aq}^- + \mathrm{H_3O_{aq}^+} \rightarrow 1/2\mathrm{H_{2}}_{aq} \qquad -63,9 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{H_{2}}_{aq} \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_{2}}_{gas} \qquad -2,1 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{H_{2}}_{gas} \rightarrow \mathrm{H}_{gas} \qquad +48,5 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\mathrm{H}_{gas} \rightarrow e_{gas}^- + \mathrm{H}_{gas}^+ \qquad +314,0 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\mathrm{H}_{gas}^+ \rightarrow \mathrm{H}_{aq}^+ \qquad -260,5 \quad \text{ккал/моль.}$$

Суммарная величина свободной энергии гидратации по реакции (А) $\Delta G_1 = -36,0$ ккал/моль ($-1,56$ эВ) (в более поздних исследованиях эта

цифра была уточнена и теперь $\Delta G_1 = -1,57$ эВ) свидетельствует о самопроизвольности процесса гидратации электрона.

Поскольку максимум полосы поглощения гидратированного электрона $\lambda_{max} = 1,73$ эВ и заметно больше рассчитанной энергии гидратации, то может показаться, что поглощение света переводит e_{aq} в возбужденное состояние, в котором он обладает потенциальной энергией, достаточной для выхода из сольватной оболочки. Однако на самом деле после оптического перехода электрон остается в поляризационном поле основного состояния с энергией около $1,6$ эВ, так что электрон, по-видимому, флуоресцирует и возвращается в основное состояние.

Свободную энергию реакции взаимодействия гидратированного электрона с ионом гидроксония

$$e^-_{aq} + H_3O^+ \to \frac{1}{2}H_{2gas} + \Delta G_2 \qquad (Б)$$

можно определить из реакций

$H_{gas} \to H_{aq}$	$-4,6$	ккал/моль
$H_{gas} \to \frac{1}{2}H_{2gas}$	$-48,6$	ккал/моль
$H_3O^+ + OH^- \to H_2O$	$-19,1$	ккал/моль
$e^-_{aq} + H_2O \to H_{aq} + OH^-$	$+8,4$	ккал/моль.

Суммируя величины свободных энергий каждой из реакций, получаем, что для реакции (Б) $\Delta G_2 = -63,9$ ккал/моль $(-2,77$ эВ) (в настоящее время принято более уточненное значение $\Delta G = -2,87$ эВ). Величину $-2,87$ эВ принимают за стандартную величину ΔG^0 гидратированного электрона, отсчитанную от потенциала водородного электрода.

Суммируя величины свободных энергий по реакциям (А) и (Б), получим значение свободной энергии гидратированного электрона в водном растворе $\Delta G^0_{e(aq)} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -4,44$ эВ, измеренное по отношению к вакууму и принятому по номенклатуре ИЮПАК за абсолютное значение химического потенциала электрона в воде.

Структура захваченного и сольватированного электрона. Гидратированный электрон представляет собой электрон, захваченный собственным поляризационным полем; в водной матрице e_{aq} создает полость. Спектр поглощения e_{aq} имеет большое сходство со спектром сольватированного электрона в аммиаке e_{NH_3}, а также в смешанных растворителях типа $NH_3 - H_2O$ или $CH_3NH_2 - H_2O$. На этом основании делается заключение о том, что структурные особенности e_{aq} и e_{NH_3} также подобны.

Сольватация электрона описывается различными моделями, в основе которых лежит представление Ландау о создании вокруг электрона поляризованной области из молекул растворителя, которую впоследствии назвали полостью. Электрон, образовавший такую полость, находится в ней как бы в потенциальной яме и сильно взаимодействует с ближайшим слоем

молекул среды. В случае водных систем этот слой состоит из 6 молекул воды, расположенных в виде октаэдра, в котором протоны направлены в сторону электрона. Однако эта модель, как и многие другие, содержит достаточно много неопределенностей о структуре первого сольватного слоя и не объясняет всех особенностей образования и поведения сольватированного электрона.

Макроскопические свойства сольватированного электрона исследованы весьма подробно. Методами импульсного радиолиза измерены оптический спектр и спектры ЭПР, найдены коэффициенты диффузии, определены константы скоростей многих реакций взаимодействия сольватированного электрона с неорганическими и органическими веществами, изучены коэффициенты электропроводности и т. д.

Существует мнение, что при взаимодействии сольватированного электрона с неорганическими ионами возникают по меньшей мере три частицы: сольватированный электрон e_s, ионная пара (e_s, M^+), атом щелочного металла M или анион щелочного металла M^-. При этом указанные частицы находятся в динамическом равновесии

$$e_s + \mathrm{M}^+ \Leftrightarrow (e_s, \mathrm{M}^+)$$

или

$$\mathrm{M}(e_s, \mathrm{M}^+) + e_s \Leftrightarrow \mathrm{M}^-.$$

Оптические полосы поглощения при такого рода взаимодействиях смещают максимум полосы поглощения в коротковолновую область. Образование ионных пар наблюдалось во всех приведенных в таблице растворителях. И если для сравнительно низких температур более характерны ионные пары, разделенные молекулами растворителя, то для более высоких температур наблюдались менее реакционноспособные контактные ионные пары. Во всех случаях первичный продукт реакции с переносом электрона приобретает дополнительный электрон, прежде чем претерпеть дальнейшее химическое превращение. В результате этих реакций удается получать в растворах многие ионы низкой валентности.

Для электрохимии большое значение имеет ион $\mathrm{H_3O^+}$ или, точнее, его гидрат $\mathrm{H_3O^+_{aq}}$. Реакция e_{aq} с этим ионом протекает с высокой скоростью ($k = 2,2 \cdot 10^{10}$ моль ^{1}с ^{1}). Быстрая реакция между гидратированным электроном и $\mathrm{H_3O^+_{aq}}$ резко снижает время его жизни в кислых средах (так, например, при $\mathrm{pH} = 5$ время жизни e_{aq} меньше 3 мкс), поэтому исследование каких-либо других реакций при $\mathrm{pH} < 5$ весьма затруднительно. Только благодаря применению импульсного радиолиза появилась возможность исследования реакций в кислых средах. Конечным продуктом таких реакций является образование атома водорода по схеме

$$e_{aq} + \mathrm{H_3O^+_{aq}} \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H_2O}$$

с изотопным эффектом $\mathrm{H/D} = 3,7$, что свидетельствует, очевидно, об участии нескольких молекул воды в доравновесной стадии реакции.

Реакция взаимодействия e_{aq} с молекулами H_2O также очень важна, поскольку она определяет время жизни гидратированного электрона. Благодаря низкой скорости этой реакции можно наблюдать e_{aq} по интенсивной полосе поглощения и изучать его физические и химические свойства.

Реакционная способность любого соединения по отношению к гидратированному электрону e_{aq} является функцией его электронного сродства или прироста свободной энергии в реакции

$$A^n + e_{aq} \to A^{n-1},$$

которая определяется в химии водных растворов стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $E^0_{e_{aq}} = -2,87$ В. Таким образом, гидратированный электрон может восстанавливать любую частицу с менее отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом.

Влияние растворенной соли на химический потенциал электрона. Ранее мы видели, что спектр электронного поглощения, работа выхода электрона в раствор и смещение потенциала перенапряжения выделения водорода существенно зависят от концентрации инертных солей в растворе. Ввиду принципиальной важности влияния растворенных веществ на свойства растворителя (и раствора в целом), рассмотрим процесс растворения методами статистической механики. С этой целью выберем некоторую систему, моделирующую раствор, находящийся при постоянном объеме. Представим, что эта система состоит из набора ячеек, в каждой из которых размещается по одному электрону; среднее число электронов в единице объема равно N. (Каждую ячейку можно уподобить отдельно взятой молекуле растворителя). При образовании раствора молекулы растворенного вещества вытесняют из данного объема молекулы растворителя, так что в ячейках размещается $n \leqslant N$ молекул растворенного вещества, несущих не более одного электрона (в общем случае можно учесть и многоэлектронные системы, однако для простоты ограничимся таким рассмотрением). Положим, что свободная энергия системы с одним электроном равна E_0. Тогда свободная энтальпия системы будет записана в виде известного термодинамического выражения

$$G = E_0 n - TS_0. \tag{7.90}$$

Здесь S_0 — конфигурационная энтропия, выражаемая формулой Больцмана в виде следующего соотношения:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}, \tag{7.91}$$

справедливого не только для идеального газа, но и для любой системы, описываемой статистической термодинамикой.

Учитывая, что химический потенциал электронов (отнесенный к одному молю вещества) равен

$$\mu_e = \left(\frac{\partial G}{\partial n_e}\right)_{T,P} N_A, \tag{7.92}$$

и используя приближение Стирлинга ($N! = N\ln N - N$), получим уравнение

$$\mu_e = N_\text{A}E_0 + RT\ln\frac{n}{N-n} \cong N_\text{A}E_0 + RT\ln\frac{n}{N}. \qquad (7.93)$$

Каждая частица (атом, молекула) представляют собой диполь (мгновенный или постоянный) с единичным зарядом «e». Поэтому числу ячеек n можно поставить в соответствие число молекул растворенного вещества n_S, а числу всех ячеек N — число молекул растворителя N_S. Тогда в (7.93) можно $\frac{n}{N}$ заменить на $\frac{n_s}{N_s} = x_s$ (где $x_s = x_{\text{соль}}$ — мольная доля растворенного вещества).

В общем случае необходимо концентрацию соли заменить на ее активность, т. е. $x_{\text{соль}} = a_{\text{соль}}$. Тогда химический потенциал электронов в растворе будет записан как

$$\mu_e = N_\text{A}E_0 + RT\ln a_{\text{соль}} = \Delta G^0_{e(aq)} + RT\ln a_{\text{соль}} = \mu^0_e + RT\ln a_{\text{соль}}. \qquad (7.94)$$

Здесь для определенности положено, что свободная энергия электрона в растворе равна свободной энергии гидратированного электрона, т. е. $N_\text{A}E_0 = \Delta G^0_{e(aq)}$.

Другими словами, уровень энергии электрона в растворе задается концентрацией растворенного вещества, несущего не свободные, а связанные электроны. Это явление находит свое объяснение в зонной модели, по которой посторонние примеси и искажения регулярности структуры вещества (в данном случае растворителя) обусловливают появление дополнительных локальных энергетических уровней, значительно облегчающих переход электронов из заполненой валентной зоны в зону проводимости.

7.7. Электрическая проводимость растворов

Электропроводность растворов электролитов, одно из самых общих свойств, является едва ли не наиболее хорошо и подробно изученным свойством. Сравнительно большая точность и легкость ее изучения давно привлекли внимание многочисленных исследователей, накопивших громадный экспериментальный материал. Однако несмотря на это, до сих пор некоторые явления, связанные с электропроводностью, остаются непонятными и необъясненными теорией. Даже чрезвычайно сложная в математическом отношении современная теория электропроводности дает количественные соотношения, применимые лишь в области наиболее разбавленных растворов.

Несмотря на то, что к настоящему времени опубликовано множество монографий и обзоров, посвященных этому вопросу, полной определенности проблема электрической проводимости в растворах так и не получила. Не удается описать с единых позиций концентрационную зависимость электропроводности в широком диапазоне концентраций, не совсем ясен механизм переноса электрической энергии в растворе, существуют разные

подходы к интерпретации проводимости сильных и слабых электролитов.

Здесь мы не будем заниматься выяснением физической картины этих явлений, а проанализируем лишь некоторые факты того громадного материала по электропроводности, который накоплен к настоящему времени.

В основе экспериментального исследования явлений электропроводности лежит измерение величины удельного сопротивления раствора ρ, связанного с удельной электропроводностью

$$\varkappa = \frac{1}{\rho} \left| \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \right| . \tag{7.95}$$

Удельная электропроводность является функцией природы электролита, его концентрации, природы растворителя и температуры. В широком диапазоне концентраций удельная электропроводность проходит через максимум практически для всех электролитов. В разбавленных растворах (при концентрации $c \leqslant 10^{-2} \div 10^{-1}$ моль/л) наблюдается полное единообразие — удельная электропроводность почти линейна по концентрации.

Однако в концентрированных растворах, особенно в неводных растворах, такого единообразия не наблюдается. На начальном этапе исследований в области электрической проводимости растворов широко применялось правило Нернста – Томсона: диссоциирующая сила растворителя тем больше, чем больше его диэлектрическая проницаемость. Однако введение диэлектрической проницаемости в закон Кулона встречает существенное возражение — в микроскопическом объеме нельзя применять макроскопическую величину диэлектрической проницаемости. На очень большом опытном материале показано, что при соответствующем подборе компонентов раствора можно для любого растворителя (с малой или большой величиной диэлектрической проницаемости) найти такое вещество, которое образует с этим растворителем проводящий раствор. Некоторые из типичных сильных электролитов (например галогеноводородные кислоты) совершенно не диссоциируют на ионы при растворении в HF; другие (большинство солей) вступают в реакции двойного обмена и, следовательно, не могут быть растворены как таковые в HF; третьи (кислоты) хотя и образуют с фтороводородной кислотой проводящие растворы, схема их диссоциации отличается от схемы в водных растворах. Эти экспериментальные факты обнаруживают слабость основных постулатов теории диссоциации и ионного переноса заряда.

Для удобства сравнения проводимости различных веществ было введено понятие эквивалентной электропроводности

$$\lambda = \frac{\varkappa}{c}. \tag{7.96}$$

Здесь c измеряется в г-экв/мл. Считается, что эквивалентная электропроводность λ при разбавлении раствора может только возрастать и при бесконечном разбавлении стремится к некоторой постоянной величине λ_∞, и что именно λ_∞ характеризует способность данного электролита проводить электрический ток. Поэтому анализу как правило подвергается

эквивалентная электропроводность λ_∞. Кольрауш предложил эмпирические правила

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-. \tag{7.97}$$

Здесь λ_∞^+ и λ_∞^- — соответственно электропроводность катиона и аниона и

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c}, \tag{7.98}$$

которые в большинстве случаев качественно удовлетворительно описывают концентрационную зависимость λ как в водных, так и в неводных растворах в пределах концентраций $10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л. Однако эти уравнения вступают в противоречие с другими независимыми экспериментальными фактами. Например, измерение магнитной восприимчивости не подтверждает правила (7.97). Закон квадратного корня (7.98) не согласуется с теорией Аррениуса и законом разбавления Оствальда, поскольку из (7.98) следует, что $d\lambda/d(c)^{1/2} = A = \text{const}$, в то время как из гипотезы диссоциации $d\lambda/d(c)^{1/2} \neq \text{const}$. Несмотря на это, эмпирическое уравнение (7.98) многократно модифицировалось с целью расширения пределов его применимости, что привело к существенному усложнению уравнений за счет введения эмпирических коэффициентов, связанных с размерами частиц раствора, диэлектрической проницаемостью и т. д. Эти уравнения позволяют описать электропроводность растворов в более широком диапазоне концентраций. Однако аномальную электропроводность, проявляющуюся в некоторых растворах, ни одно из этих уравнений не способно отобразить.

В концепции ионной проводимости вязкость среды является одним из определяющих факторов, поскольку, исходя из гидродинамических соображений, движение любой частицы в вязкой среде обусловлено сопротивлением трения. Вязкость η и электропроводность λ связаны между собой уравнением Вальдена

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}. \tag{7.99}$$

На рис. 7.13 представлены зависимости $\lambda_0\eta_0$ для растворов KF и KCl в водных растворах неэлектролитов. Из рисунка следует, что несмотря на примерно равные подвижности ионов K^+, F^- и Cl^-, поведение этих солей совершенно различное в разных по своей природе смесях растворителей, и постоянство $\lambda_0\eta_0$ для них не сохраняется.

Количественную характеристику температурной зависимости обычно выражают в виде эмпирического уравнения Аррениуса

$$\lambda = A\exp(-E/RT), \tag{7.100}$$

где A — константа, E — энергия активации электропроводности, лежащая в пределах $2 \div 8$ ккал/моль ($0,1 \div 0,3$ эВ). Так для водных растворов KCl в области от 0 до 25 °C энергия активации постоянна и равна 3,8 ккал/моль (0,17 эВ). В справочной литературе приводятся значения $\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dT}$ удельной электропроводности.

Практически для всех электролитов в области комнатной температуры $\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dT} \approx 0,02 - 0,025$ (энергия активации электропроводности, соответствующая этой величине $\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dT}$ при 25° С составляет 3,5–4,5 ккал/моль.

Отметим здесь, что энергия активации самодиффузии воды в водных

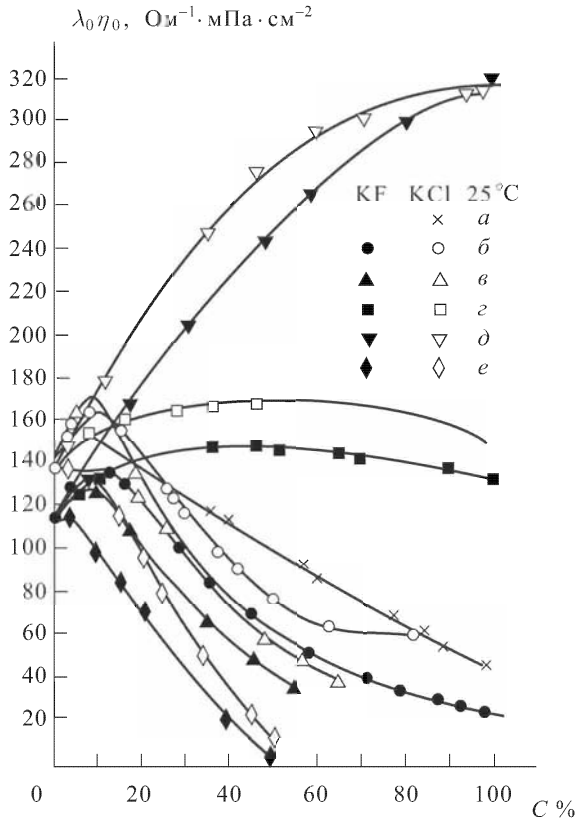


Рис. 7.13. Произведение $\lambda_0\eta_0$ в смесях воды с неэлектролитами: *а*) метанол, *б*) этанол, *в*) *н*-пропанол, *г*) этиленгликоль, *д*) глицерин, *е*) диоксан

растворах составляет такую же величину. Равенство энергетики транспортных свойств двух совершенно разных процессов, а также постоянство энергии активации электропроводности для самых разнообразных по природе и валентности электролитов показывает, что механизм этих процессов по существу одинаков — образование вакансий в растворителе с последующим перескоком в них соседних молекул или процессы переориентации.

Очевидно, что не последнюю роль в процессах переноса электрической энергии в растворах играют структурные особенности растворителя. Так, из тщательных измерений зависимости $\varkappa(T)$ показано, что для хлоридов щелочных металлов энергия активации электропроводности зависит от температуры, причем по сложному закону. В качестве примера на рис. 7.14 приведена зависимость $E = E(T)$ для водных растворов KCl.

Особо отметим, что такая сложная зависимость объясняется не изменением подвижности ионов или вязкости растворителя, а структурными особенностями воды. Максимум энергии активации приходится на температуру $\sim 4^\circ$ C и совпадает с максимумом плотности жидкости. При температурах ниже 4° C вода имеет рыхлую тридимитоподобную структуру с многочисленными пустотами, характерными для льда. Нагревание выше 4° C приводит к появлению более компактной кварцеподобной структуры. В менее плотной структуре воды энергия образования вакансий ниже, чем в кварцеподобной структуре. Это обусловливает снижение энергии активации проводимости, соизмеримой с энергией разрыва водородных связей. При температуре, соответствующей максимальной плотности воды, не обнаружено влияния природы исследованных электролитов на энергию активации электропроводности.

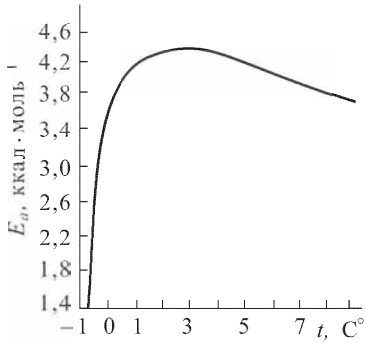


Рис. 7.14. Энергия активации электропроводности водного раствора 0.1 М KCl как функция температуры

Существующие подходы к интерпретации электропроводности электролитов в основном касаются только чрезвычайно разбавленных растворов. В основе практически всех теоретических положений лежит одна и та же физическая картина, описываемая моделью Дебая – Хюккеля, а именно: полная диссоциация молекул растворенного вещества на ионы и наличие вокруг каждого иона так называемой «ионной атмосферы». Наличие ионной атмосферы является причиной возникновения потенциальной энергии, вызывающей отклонения от законов идеальных систем. Если раствор находится в неравновесном состоянии (например, на него действует внешнее электрическое поле), то возникают силы, стремящиеся разрушить ионную атмосферу и в традиционных представлениях служащие причиной возникновения релаксационного и электрофоретического эффектов или электрических флуктуаций, которые называют соответственно эффектами Вина и Фалькенхагена. Эти эффекты должны являться причиной возникновения специфических электрохимических шумов. Однако обработка экспериментальных данных исследования нерегулярных сигналов электрохимических систем с исключенными фарадеевскими процессами (т. е. отсутствием электродных реакций

на границе раздела металл – среда) показывают, что эти системы подчиняются общим термодинамическим и статистическим закономерностям, устанавливающим связь между среднеквадратичной флуктуаций тока (или напряжения) и величиной проводимости (теорема Найквиста). Зависимость $\langle V^2/\Delta\nu\rangle$ от сопротивления проводника R приведена на рис. 7.15. Из приведенных данных следует, что характер шумов

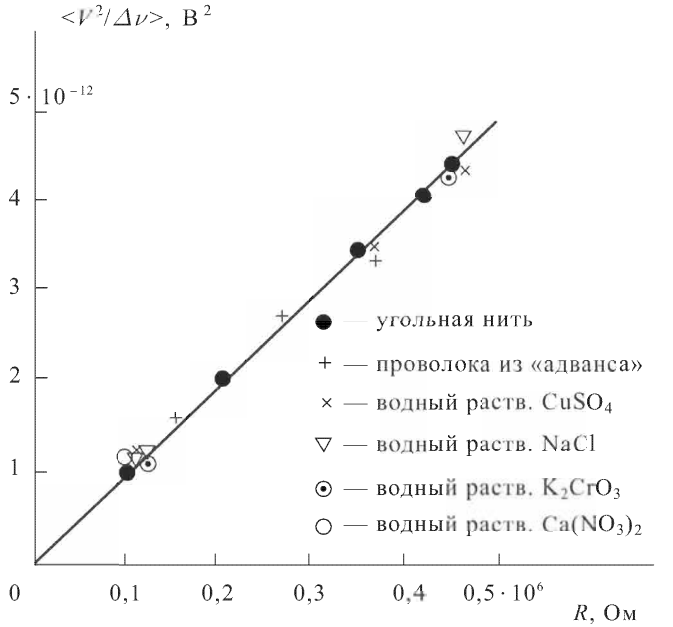


Рис. 7.15. Зависимость $\langle V^2/\Delta\nu\rangle$ от R для различных проводников, в том числе для электролитов

в металлических проводниках и растворах электролитов совпадает. Справедливость теоремы Найквиста для проводимости в водных растворах при исключении «дробового шума», возникающего вследствие шунтирования фарадеевских флуктуаций емкостью ДЭС, была неоднократно подтверждена.

Исследования электропроводности осуществляют, как правило, в переменных полях. Рассмотрим действие электрического поля, меняющееся во времени, которое подобно полю конденсатора, помещенного в цепь переменного тока.

Если поляризация вещества изменяется во времени, возникает электрический ток, связанный с движением зарядов. Это движение образует ток проводимости с определенной плотностью $\mathbf{J}$:

$$\mathbf{J} = \rho\mathbf{v} = Nq(d\mathbf{s}/dt) = N(d\mathbf{p}/dt) = d\mathbf{P}/dt. \qquad (7.101)$$

Связь между скоростью изменения поляризации и плотностью тока $\mathbf{J} = d\mathbf{P}/dt$ не зависит от особенностей модели. Изменяющаяся поляризация является током проводимости; различие между этим и другими токами не существенно. Разумеется, такой ток является источником магнитного поля.

Единственное различие между плотностью «обыкновенного» (сквозного) тока проводимости и плотностью тока $d\mathbf{P}/dt$ состоит в том, что первая относится к движущимся свободным зарядам, а вторая — к связанным. Существует довольно очевидное практическое различие — нельзя получить стационарный ток связанных зарядов, который никогда бы не изменялся. Обычно предпочитают разделять ток свободных и связанных зарядов, обозначая через $\mathbf{J}$ только плотность тока свободных зарядов. Тогда, включая в уравнение Максвелла все токи, необходимо написать его в следующем виде:

$$\operatorname{rot}\mathbf{B} = (1/c)(d\mathbf{E}/dt + 4\pi d\mathbf{P}/dt + 4\pi\mathbf{J}). \tag{7.102}$$

Здесь $d\mathbf{E}/dt$ — плотность тока смещения в вакууме, $d\mathbf{P}/dt$ — плотность тока связанных зарядов и $\mathbf{J}$ — плотность тока свободных зарядов («сквозной ток»).

Величину $d\mathbf{E}/dt + 4\pi d\mathbf{P}/dt = d\mathbf{D}/dt$ обычно называют током смещения. В действительности часть его, содержащая $d\mathbf{P}/dt$, представляет также ток проводимости, т. е. реальные заряды в движении. Единственной частью полной плотности тока, не отвечающей простому движению зарядов, является часть $d\mathbf{E}/dt$, а именно истинный ток смещения в вакууме. Токи связанных $d\mathbf{P}/dt$ и свободных зарядов $\mathbf{J}$ определяются макроскопическим полем $\mathbf{E}$, которое представляет собой макроскопически наблюдаемую величину. Это поле может зависеть только от распределения зарядов, а не от того, какой способ описания этого распределения избран. Любой произвол в разделении зарядов на свободные и связанные сказывается на значениях плотности тока свободных зарядов $\mathbf{J}$ и на $d\mathbf{P}/dt$. В теории Максвелла токи смещения и токи проводимости совершенно эквивалентны, и полная плотность тока равна сумме плотностей тока смещения $\mathbf{j}_{\text{см}}$ и тока проводимости $\mathbf{j}$:

$$\mathbf{J}_{\text{пл}} = \mathbf{j}_{\text{см}} + \mathbf{j}. \tag{7.103}$$

Другими словами, токи проводимости и токи смещения являются равноправными возбудителями магнитного поля и

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = (4\pi/c)\mathbf{j}_{\text{пл}}, \tag{7.104}$$

из которого следует, что

$$\operatorname{div}\mathbf{j}_{\text{пл}} = \operatorname{div}\mathbf{j}_{\text{см}} + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0. \tag{7.105}$$

Таким образом, поле полного тока должно быть лишено истоков и стоков. И если в цепь включен конденсатор (каковым и является двойной электрический слой на границе раздела металл – среда), то величина тока

смещения равна силе тока в подводящих к нему проводах, т. е. току проводимости. Таким образом, задача определения тока смещения в пространстве между пластинами конденсатора, т. е. в двойном слое значительно упрощается. Достаточно корректно учесть все этапы прохождения тока по металлу и переход через поверхность раздела металл – среда, и мы получим количественную характеристику тока в пространстве между обкладками двойного слоя.

Но сначала на качественном уровне проследим за механизмом передачи энергии в объеме диэлектрика.

Рассмотрим поляризацию такого кристалла, как лед. Его кристаллическая решетка трехмерна, но на рис. 7.16 она изображена двумерной.

На рис. 7.16 легко можно узнать молекулы H_2O, так как около каждого

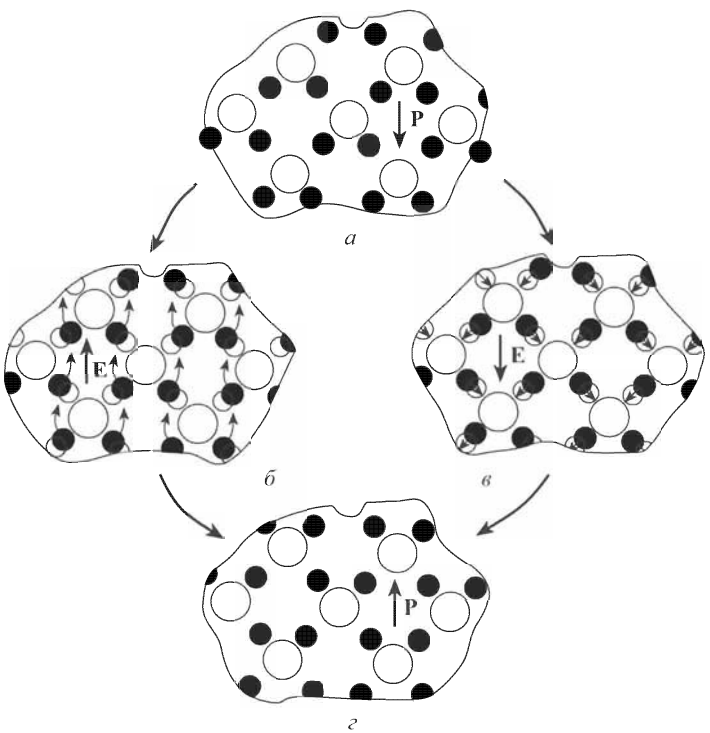


Рис. 7.16. Схематическое изображение кристаллической решетки льда. Решетку поляризованных молекулярных групп (*а*) можно превратить в решетку с противоположно поляризованными группами (*г*) двумя способами: (*б*) или (*в*)

атома кислорода расположены два атома H. На рисунке изображен поляризованный кристалл. Вектор **P** направлен вниз, потому что на кислородном конце молекулы воды имеет место избыток отрицательных зарядов.

Черные шарики на рисунке изображают положительные заряды. Предположим теперь, что внутреннее состояние кристалла каким-то образом изменилось и стало таким, как показано на рис. 7.16, *г*, который представляет собой микроскопический разрез той же области. Диполи здесь перевернуты, и вектор поляризации в кристалле направлен вверх.

Изменение внутреннего состояния кристалла может быть достигнуто двумя существенно разными способами, показанными на рис. 7.16, *б*, *в*. На рис. 7.16, *б* приложено электрическое поле $\mathbf{E}$, направленное кверху и перемещающее вверх положительные концы молекул, т. е. «переворачивающее» каждую молекулу. В этом случае имеет место чистое движение положительных зарядов вверх; возникающий при этом ток будет выражаться величиной $d\mathbf{P}/dt$.

На рис. 7.16, *в* изображен совершенно другой процесс, в котором электрическое поле направлено вниз; оно заставляет атомы водорода изменить положение. Каждый из них перемещается к ближайшему атому O вниз. (В реальном кристалле все это происходит проще, потому что атом H, расположенный между двумя атомами O, до некоторой степени притягивается обоими, обеспечивая водородную связь, которая скрепляет кристалл.) Конечная конфигурация имеет точно такой же вид. Все диполи перевернуты, но движение положительных зарядов теперь направлено вниз. Если бы в этом процессе участвовал ток, который мы могли бы включить в правую часть уравнения (7.102), то необходимо было бы вставить ту же величину, что и прежде ($d\mathbf{P}/dt$), соответствующую току, направленному вверх; но мы должны прибавить более сильный ток проводимости $\mathbf{J}$, направленный вниз и соответствующий движению каждого заряда вниз на расстояние, равное одному периоду решетки d. Разность будет равна реальному току, возникающему благодаря смещению положительного заряда вниз на расстояние d.

Заметим, что в каждом случае полный ток течет в направлении приложенного электрического поля. Точно такие же явления наблюдаются и в жидкой воде с единственной разницей, которая связывается с нарушениями в «квазикристаллической» структуре воды вследствие теплового движения частиц.

Чтобы быть уверенными в том, что происходит в действительности: переворачивание молекулы сверху вниз или перемещение протонов, необходимо достаточно хорошо знать микроскопическую структуру. Однако из этого рассмотрения можно сделать следующий простой вывод: полный ток проводимости определяется действительным микроскопическим движением всех зарядов, как свободных, так и связанных.

7.8. Естественная (самостоятельная) проводимость

Если тщательно очищенную и высушенную жидкость поместить в постоянное электрическое поле (такой величины, которая не допускала бы электролиза), то после приложения напряжения ток быстро уменьшается

до некоторой минимальной величины. Этот процесс часто называют электроочисткой, так как проводимость жидкости, находящейся в электрическом поле, уменьшается иногда на несколько порядков величины. После очистки жидкость не возвращается к начальному состоянию, если только ее не загрязнить; не обнаруживается также явления поляризации электродов.

Скорость спадения тока и его конечное значение показывают, достаточно ли хорошо очищена жидкость. Механизм электроочистки еще точно не известен. Обычно считается, что образец жидкости, взятый непосредственно после дистилляции, может содержать следы электролитических загрязнений, пузырьки воздуха и кислорода и пузырьки паров самой жидкости. При электроочистке происходят следующие возможные процессы:

1) удаление следов электролитических загрязнений;

2) исчезновение пузырьков газа в жидкости, главным образом воздуха и кислорода;

3) исчезновение пузырьков газа, адсорбированного на поверхности электродов;

4) удаление случайных носителей электрических зарядов (свободных электронов и ионов), накопившихся в жидкости до очистки;

5) возможное упорядочение молекул жидкости в квазикристаллическую пространственную решетку и постепенный переход жидкости из состояния донорного полупроводника *p*-типа в состояние изолятора.

В плохо очищенной жидкости первый из перечисленных процессов идет очень медленно и, как правило, не дает положительных результатов. Процессы 2, 3 и 4 приводят к быстрому и необратимому уменьшению проводимости. Последний (5) процесс является скорее гипотетическим.

Согласно теории Форстера самостоятельная проводимость складывается из электронной проводимости и проводимости, вызванной возбужденными молекулами. Свободные электроны перескакивают от молекулы к молекуле, задерживаясь у каждой на короткое время (так называемый ловушечный механизм проводимости). Молекулы, находящиеся на самом низшем уровне «возбуждения», существуют в определенном количестве в жидкости даже при комнатной температуре. При столкновении таких молекул друг с другом может возникнуть пара ионов. Форстер показал, что во многих случаях можно связать энергию активации проводимости с энергией возбуждения молекул.

Причинами естественной проводимости могут быть также следующие явления:

а) эмиссия электронов из катода под действием приложенного поля (с учетом снижения работы выхода электрона из металла в диэлектрик);

б) следы электролитических примесей в жидкости;

в) диссоциация молекул посторонних веществ;

г) диссоциация молекул жидкости под действием электрического поля;

д) ионизация в результате воздействия излучения радиоактивных загрязнений, находящихся на стенках сосуда и в воздухе;

е) ионизация космическими лучами;

ж) тепловые процессы, протекающие так же, как в электронных полупроводниках.

Каждая из этих причин может играть определенную роль в соответствующих условиях; например, эмиссия электронов из катода легко обнаруживается. В жидкостях высшей степени очистки с естественной проводимостью порядка $10^{-19}-10^{-20}$ Ом$^{-1}$см^{1} можно наблюдать влияние космического излучения. Этот эффект проявляется даже при экранировании измерительного сосуда толстыми стенками из олова (до 15 см). Воздействием космического излучения можно объяснить тот факт, что в различных исследованиях достигается одна и та же наименьшая проводимость $10^{-19}-10^{-20}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$. Дальнейшее ее уменьшение удается получить только с помощью экранирования очень толстыми оловянными стенками.

Эмиссия свободных электронов в жидкость дает возможность исследовать ряд явлений, связанных с проводимостью и пробоем жидких диэлектриков. Это может быть осуществлено несколькими способами: а) фотоэффектом, б) термоэмиссией из нагретого электрода, в) холодной эмиссией электронов из катода, г) нанесением β-излучающего вещества на один из электродов. Изучение температурной зависимости самостоятельной проводимости чистых жидкостей показало линейную зависимость логарифма тока от обратной температуры. Вычисленная из этих данных энергия активации электропроводности для многих исследованных углеводородов составляет так же, как и в водных растворах электролитов, величину порядка 3 ккал/моль, что позволяет сделать предположение о независимости самостоятельной проводимости от структуры жидкости. Правда, существуют и другие мнения о механизме проводимости. Поскольку многие явления в жидких и твердых диэлектриках обнаруживают большое сходство, поэтому теория, разработанная для твердых диэлектриков может быть применима и для жидких диэлектриков. В кристаллических структурах большое влияние оказывают различного рода примеси, создающие своеобразные «ловушки», энергетические уровни которых располагаются в промежутке между валентной зоной и зоной проводимости кристалла. Переход электрона, положим, с валентного уровня на промежуточный значительно облегчается, что и служит причиной увеличения проводимости «загрязненных» кристаллов. Точной теории подвижности заряженных частиц в жидких диэлектриках, а тем более в смесях или растворах, до сих пор нет.

7.9. Перенос электрического заряда

Рассмотрим движение тока по замкнутому контуру из металла, в разрыв которого помещен электролит такого же сечения. Величина этого тока будет лимитироваться той частью контура, который имеет наибольшее сопротивление (очевидно, что это — граница раздела фаз, где реализуется

излом вектора напряженности электрического поля). Запишем величину плотности электрического тока j, вызванного током электронов, текущего по контуру в виде

$$j = j_0 \exp\left(-\Delta W / k_{\text{B}} T\right). \tag{7.106}$$

Здесь

$$j_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2m(W_{eq} - e\eta)}} + \frac{e\eta}{k_{\text{B}} T}\right) \approx \text{const},$$

поскольку измерение электрической проводимости производится при очень малых отклонениях потенциала измерительных электродов от равновесия ($\sim 3-10$ мВ), а $\exp\left(-1/\sqrt{2m(W_{eq} - k_{\text{B}} T \ln c_{\text{соль}})}\right)$ практически не меняется при изменении концентрации в довольно широких пределах; $\Delta W = W_{eq} - k_{\text{B}} T \ln c_{\text{соль}}$ — энергетический барьер, который должен быть преодолен эмиттированным из металла электроном, чтобы оказаться в объеме раствора; W_{eq} — энергия активации электрической проводимости, представляющая разность работы выхода электрона из металла в раствор $W_t^{M/S}$ и дном зоны проводимости («глубиной» потенциальной ямы в жидкости, определяемой химическим потенциалом электрона в растворе $\mu_e^S = \mu_e^0 + k_{\text{B}} T \ln c_{\text{соль}}$.

Прологарифмировав закон Ома с учетом (7.106), получим простую зависимость величины удельной (экспериментально измеряемой) электропроводности от концентрации (активности) раствора электролита в виде

$$\ln \varkappa = \ln \text{const} - \frac{W_{eq}}{k_{\text{B}} T} - \ln E + \ln c_{\text{соль}} = \text{const} + \ln c_{\text{соль}}. \tag{7.107}$$

Из выражения (7.107) следует, что логарифмическая зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора электролита (для разбавленных растворов активность можно заменить концентрацией) является линейной функцией с тангенсом наклона равным единице.

Прямолинейная зависимость $\ln \varkappa$ от $\ln c$ непосредственно вытекает из широко применяемых эмпирических законов электрохимии — уравнений Нернста и Тафеля. Запишем закон Ома в логарифмической форме

$$\ln j = \ln \varkappa + \ln E. \tag{7.108}$$

При постоянстве напряженности электрического поля (а именно этого и добиваются в экспериментах по измерению $\varkappa$) продифференцируем обе части (7.108) по $d \ln c_{\text{соль}}$

$$\frac{d \ln \varkappa}{d \ln c_{\text{соль}}} = \frac{d \ln j}{d\eta} \frac{d\eta}{d \ln c_{\text{соль}}} = \frac{e}{k_{\text{B}} T} \frac{k_{\text{B}} T}{e} = 1, \tag{7.109}$$

так как из уравнения Тафеля $\dfrac{d \ln j}{d\eta} = \dfrac{e}{k_{\text{B}} T}$, а из уравнения Нернста

$$\frac{d\eta}{d \ln c_{\text{соль}}} = \frac{k_{\text{B}} T}{e}.$$

Сопоставление с экспериментальными данными указывает на то, что зависимость (7.107) является прямолинейной (с коэффициентом регрессии 0,99) в области концентраций меньше 1,0 моль/л практически для всех электролитов независимо от их валентности и природы растворителя (рис. 7.17 и 7.18). Поскольку эта линейная зависимость простирается вплоть до электропроводности чистого растворителя (для

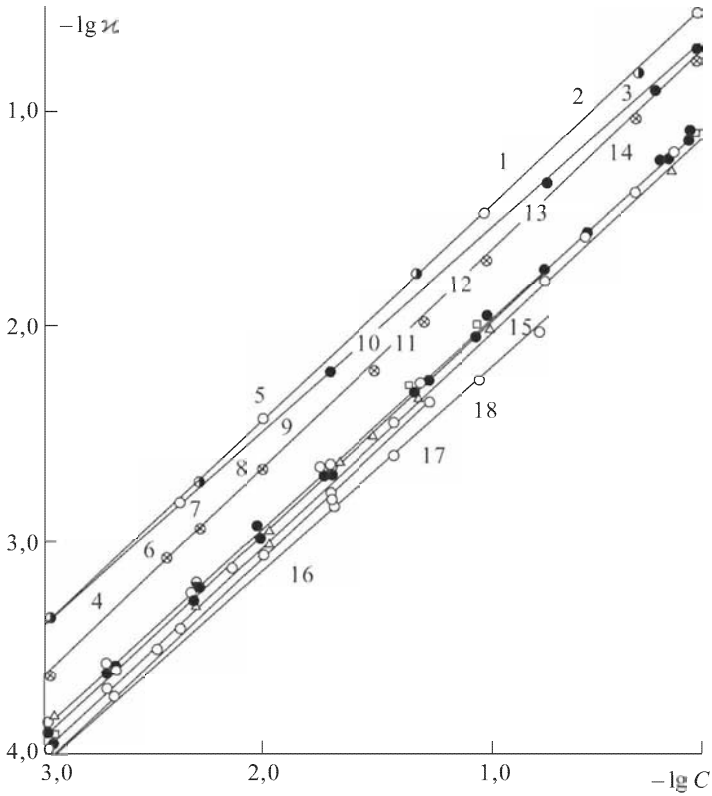


Рис. 7.17. Зависимость $\lg \varkappa$ от $\lg c_{\text{соль}}$ в водных растворах. 1 — HCl; 2 — HNO_3; 3 — H_2SO_4; 4 — KF; 5 — KOH; 6 — NaCl; 7 — NH_4Cl; 8 — LiCl; 9 — KNO_3; 10 — KCNS; 11 — KI; 12 — Na_2SO_4; 13 — $CuCl_2$; 14 — $(NH_4)_2SO_4$; 15 — $KClO_4$; 16 — $NaNO_3$; 17 — $CuSO_4$; 18 — $ZnSO_4$

воды $\varkappa_{H_2O} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$), следует думать, что механизм электрической проводимости в растворах электролитов по мере укрепления концентрации не меняется. А так как проводимость чистых жидкостей никак нельзя объяснить переносом заряда ионами, то естественно напрашивается вывод о том, что и в растворах электролитов механизм проводимости подобен механизму проводимости чистых жидкостей. Независимость $d \lg \varkappa / d \lg c$ от природы электролита в водных

растворах (см. рис. 7.16) и одной и той же соли $(C_2H_5)_4NI$ в разных растворителях (см. рис. 7.17), а также примерно одинаковый наклон зависимости $\Delta \lg \varkappa / \Delta(1/T)$ в них не дает серьезного основания связывать

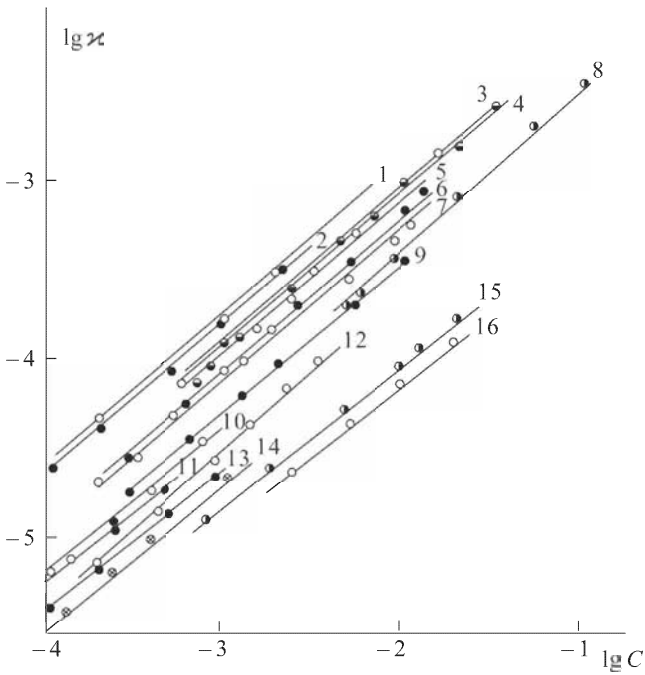


Рис. 7.18. Зависимость $\lg \varkappa$ $(C_2H_5)_4NI$ от $\lg c$ в неводных растворителях: 1 — ацетонитрил, 2 — ацетон, 3 — пропионитрил, 4 — метанол, 5 — вода, 6 — метилроданид, 7 — ацетилбромид, 8 — метилформамид, 9 — эпихлоргидрин, 10 — этанол, 11 — хлористый метил, 12 — диметилсульфоксид, 13 — этиленхлорид, 14 — *н*-пропанол, 15 — метиленхлорид, 16 — пропиональдегид

электрическую проводимость в растворах электролитов с теориями ионного переноса заряда, поскольку каждая из них так или иначе опирается на модель «ионной атмосферы» Дебая. Приведенная выше полуфеноменологическая теория электропроводности основана на фундаментальных законах квантовой механики и представляет собой значительно бóльшую эвристическую ценность.

ГЛАВА 8

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

8.1. Равновесие жидкость – пар в идеальных растворах

При анализе общих условий равновесия в случае разбавленных растворов, находящихся в двухфазном состоянии, было показано, что полное определение свойств обеих равновесных фаз требует знания четырех величин: T, P, x_1 и x_2 , где x_1 и x_2 — концентрации равновесно сосуществующих фаз. Любые две из этих величин могут быть выбраны произвольно, тогда две другие и все остальные интенсивные свойства фаз окажутся однозначно определенными.

Все зависимости между различными свойствами бинарной системы в неявном виде могут быть выражены в условиях фазового равновесия через химические потенциалы

$$\mu_1'(T,\ P,\ x') = \mu»_1(T,\ P,\ x»),$$
$$\mu_2'(T,\ P,\ x') = \mu»_2(T,\ P,\ x»).$$

Всего из четырех исходных величин могут быть получены 12 зависимостей. Если давление невелико, то можно допустить, что каждый компонент в парах подчиняется уравнению состояния идеального газа и что парциальный мольный объем в жидком состоянии значительно меньше такового в газообразном. С учетом этих упрощений при постоянстве температуры и давления определяются зависимости: $p(x^s)_T$. $p(x^s)_T$ и $x^s(x^g)_T$ (здесь x^s и x^g — соответственно мольные доли компонента в жидкой и паровой фазах).

Ранее (см. (6.39) и (6.40)) было показано, что в случае неодинакового давления насыщенного пара каждого из компонентов бинарной системы зависимость давления насыщенных паров от концентрации раствора представляется прямой линией при постоянной температуре (рис. 8.1).

Зависимость давления насыщенного пара раствора от концентрации компонента в парах на этом же рисунке представлена штриховой линией. Разумеется, что при $x^s = 0$ или $x^s = 1$ и, соответственно,

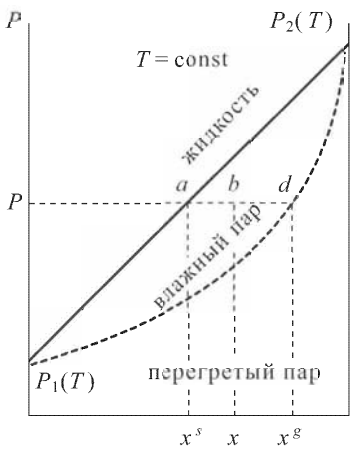


Рис. 8.1. Парообразование идеального раствора в $P-x$-диаграмме

$x^g = 0$ и $x^s = 1$ обе зависимости сходятся в одну точку, которая соответствует давлению насыщенного пара первого или второго компонентов.

Сплошная и штриховая линии на рис. 8.1 представляют собой зависимости $p(x^s)_T$ и $p(x^g)_T$ при заданной температуре. Эти линии следует рассматривать как геометрическое место точек состояний насыщенных жидкости и пара. Каждая точка на сплошной линии отвечает состоянию жидкости при фазовом равновесии. Она характеризуется всеми необходимыми параметрами для однозначного определения состояния жидкости. Каждая точка на штриховой линии определяет состояние сухого насыщенного пара. Точки, лежащие на одной линии, при $P = \text{const}$ характеризуют равновесно сосуществующие фазы — жидкую и парообразную. Равенство температур выполняется автоматически, поскольку вся диаграмма построена для одной температуры.

Таким образом, сплошная и штриховая линии делят всю диаграмму на область существования жидких и паровых растворов. Если исходную паровую смесь состава x^g сжимать (увеличивать давление), то при достижении штриховой линии появится равновесная жидкая фаза, т. е. начнется конденсация пара. Поэтому штриховая линии называется *линией конденсации*. Аналогично, сплошная линия называется *линией кипения* (*парообразования*). Область между штриховой и сплошной линиями является областью влажного пара. Поясним этот термин. Влажный пар — это не какая-то особая фаза, это — пар и жидкость, находящиеся в равновесии. Составы жидкости и пара соответствуют точкам a и b. Таким образом, система, характеризующаяся исходным составом пара x^g и сжатая до давления P (на диаграмме это состояние обозначено точкой d), распадается на две равновесно сосуществующие фазы: жидкую — состава, соответствующего точке $a(x^s)$, и парообразную — соответствующего точке $b(x^g)$.

Из совместного решения материального баланса

$$n^s + n^g = n \tag{8.1}$$

и баланса растворенного вещества

$$n^s x^s + n^g x^g = nx \tag{8.2}$$

следует *правило рычага*

$$\frac{n^s}{n^g} = \frac{x^g - x}{x - x^s} = \frac{l_{bd}}{l_{ad}}, \tag{8.3}$$

т. е. массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка (в данном случае точка d) делит прямую (называемую *конодой* или *нодой*), соединяющую две сопряженные фазы.

Это правило широко применяется для составления материальных балансов в различных гетерогенных системах — как одно- так и многокомпонентных.

Если известны зависимости давления пара от состава системы при нескольких температурах, а также температуры кипения каждого из компонентов бинарной системы, то можно построить диаграмму, выражающую

зависимость температуры кипения раствора от его состава при постоянном давлении. Для этой цели используют уравнение Клапейрона – Клаузиуса, сочетая его с соотношениями между составом жидкости и пара при заданной температуре. К сожалению, эти уравнения трансцендентны, и нахождение искомых зависимостей возможно только численными или графическими методами. В связи с этим зависимости $T(x^s)_P$ и $T(x^g)_P$ обычно получают путем графических построений. Для этой цели в поле диаграммы $P-x$ наносят ряд изотерм и, проводя прямую $P = \text{const}$, получают в точках ее пересечения со сплошными и штриховыми кривыми концентрации равновесных жидкости и пара при данном давлении и соответствующих температурах. Зная эти концентрации и температуры кипения чистых веществ, легко построить $T-x$-диаграмму.

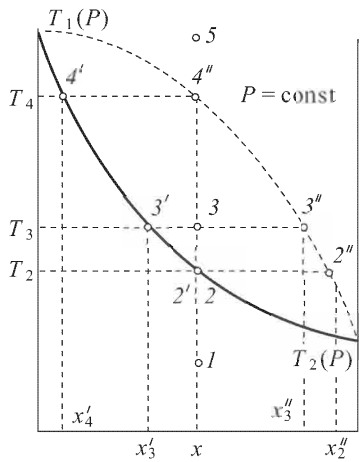


Рис. 8.2. Процесс парообразования бинарного раствора в $T-x$-диаграмме

Рассмотрим теперь процесс парообразования при постоянном давлении в $T-x$-диаграмме, для случая, когда пар остается в том же сосуде. Пусть исходное состояние соответствует точке *1* (рис. 8.2). При подводе тепла к системе точка *1* (фигуративная точка) в диаграмме будет перемещаться вверх по линии *1 – 2*. В состоянии точки *2* на кривой кипящей жидкости раствор закипит, и появится первый пузырек пара состава, определяемого точкой *2*». Таким образом, в точке *2* все рассматриваемое количество раствора будет представлять кипящую жидкую фазу с бесконечно малым количеством пара, состав которого x»$_2$. При дальнейшем подводе теплоты (фигуративная точка движется вверх по линии *2 – 3 – 4*) в кипящей жидкости будет непрерывно уменьшаться содержание второго (легколетучего) компонента. В точке *3* раствор будет представлять собой двухфазную систему, состоящую из кипящей жидкости (точка *3′*) состава x_3' и ее пара (точка *3*») состава x»$_3$. Если подводить теплоту и далее, то можно, наконец, достигнуть точки *4*. В состоянии, определяемом точкой *4*, раствор полностью переведен в сухой насыщенный пар, состав которого, естественно, тот же, что и состав исходного раствора. Оставшееся бесконечно малое количество жидкости имеет состав x_4'. Дальнейший подвод теплоты приведет к перегреву пара состава, соответствующего точке *4*. На рис. 8.2 это состояние обозначено точкой *5*.

Итак, в процессе испарения определенного количества раствора будет иметь место непрерывное изменение состава кипящей жидкости от $x_2' = x$ до x_4' и состава сухого пара от x»$_2$ до x»$_4 = x$. При этом, конечно, меняется и температура (от T_2 до T_4).

Анализируя эту диаграмму, можно прийти к выводу о том, что в паре по сравнению с равновесной жидкостью всегда преобладает тот компонент, температура кипения которого ниже. Этот результат является содержанием **первого закона Коновалова**: «Пар относительно богаче тем компонентом, добавление которого к смеси повышает общее давление пара или при данном давлении снижает температуру кипения».

Докажем этот закон термодинамически. Запишем уравнение Гиббса–Дюгема для жидкой фазы:

$$x_1^s d\mu_1^s + x_2^s d\mu_2^s = 0. \tag{8.4}$$

Учитывая, что $\mu_i^s = \mu_i^{0s} + RT \ln \dfrac{p_i}{p_i^0} = \mu_i^{\#0s} + RT \ln p_i$ (парциальное давление i-го компонента $p_i^0 = \text{const}$ внесено в стандартную часть химического потенциала), теперь (8.4) можно записать

$$x_1^s d\mu_1^s + x_2^s d\mu_2^s = x_1^s \frac{dp_1}{p} + x_2^s \frac{dp_2}{p_2} = 0. \tag{8.5}$$

Откуда

$$dp_1 = -\frac{x_2^s}{(1 - x_2^s)} \frac{p_1}{p_2} dp_2. \tag{8.6}$$

Учитывая, что $dP = dp_1 + dp_2$, а по закону Дальтона $p_i = P x_i^g$, получим

$$dP = dp_1 + dp_2 = \left(1 - \frac{x_2^s}{(1 - x_2^s)} \frac{(1 - x_2^g)}{x_2^g}\right) dp_2. \tag{8.7}$$

Поделив обе части равенства на dx_2^s и преобразовав, получим

$$\frac{dP}{dx_2^s} = \frac{x_2^g - x_2^s}{x_2^g (1 - x_2^s)} \frac{dp_2}{dx_2^s}. \tag{8.8}$$

Из уравнения (8.8) следует, что $\dfrac{dP}{dx_2^s}$ и $x_2^g - x_2^s$ должны иметь одинаковые знаки. Это означает, что пар обогащен вторым компонентом $x_2^g > x_2^s$, если $dP/dx_2^s > 0$, т. е. добавление второго компонента приводит к увеличению общего давления в системе.

Рассмотренный процесс парообразования относится к случаю, когда температура кипения чистого второго компонента ниже температуры кипения чистого первого компонента. Если в системе обратное соотношение этих температур, то вид кривых жидкости и пара будет иметь зеркальное отображение.

Используя правило рычага, можно определить массы сосуществующих фаз в любом состоянии системы. Возьмем, к примеру, состояние системы, определяемое точкой *3*. По правилу рычага получаем

$$\frac{n^s}{n^g} = \frac{l_{3-3''}}{l_{3'-3}}.$$

8.2. Равновесие жидкость – пар в неидеальных растворах

Для неидеальных растворов характерным является отсутствие простых связей между химическими потенциалами и независимыми переменными T и P. И если зависимости парциального давления от состава для идеальных растворов выражаются в виде прямых (т.е. подчиняются закону Рауля), то это является тем пределом, к которому в той или иной степени приближаются реальные растворы. Поэтому реальные растворы удобно классифицировать по типу отклонения от прямолинейных зависимостей, характерных для идеальных растворов.

Если отклонения наблюдаются в сторону меньших значений, то говорят об *отрицательных отклонениях* от закона Рауля (рис. 8.3, *а*).

Если экспериментальные данные оказываются выше вычисленных по уравнению Рауля, то говорят о *положительных отклонениях* (рис. 8.3, *б*).

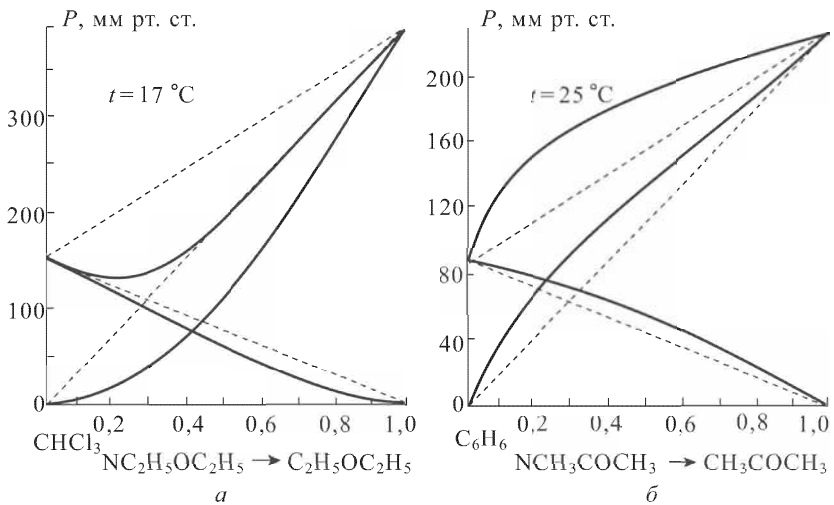


Рис. 8.3. Зависимость парциального и общего давлений пара от состава: *а* — отрицательные отклонения от закона Рауля, *б* —положительные отклонения от закона Рауля

К системам первого типа относятся растворы, состоящие из веществ, способных к взаимодействию. Такие растворы образуются с выделением тепла, для них характерно уменьшение объема раствора ($\Delta V < 0$) по сравнению с суммарным объемом исходных веществ; поэтому теплота парообразования вещества из раствора больше теплоты парообразования чистого вещества.

К системам второго типа относятся растворы, образующиеся с поглощением теплоты (как правило, для них $\Delta V > 0$). Поэтому теплота парообразования вещества из раствора оказывается меньше теплоты парообразования

чистого вещества. Следовательно, процесс парообразования облегчается, т. е. давление пара возрастает.

С увеличением отклонения от идеальности может появиться минимум при отрицательных отклонениях или максимум при положительных отклонениях (рис. 8.4, *а*) и (8.4, *б*).

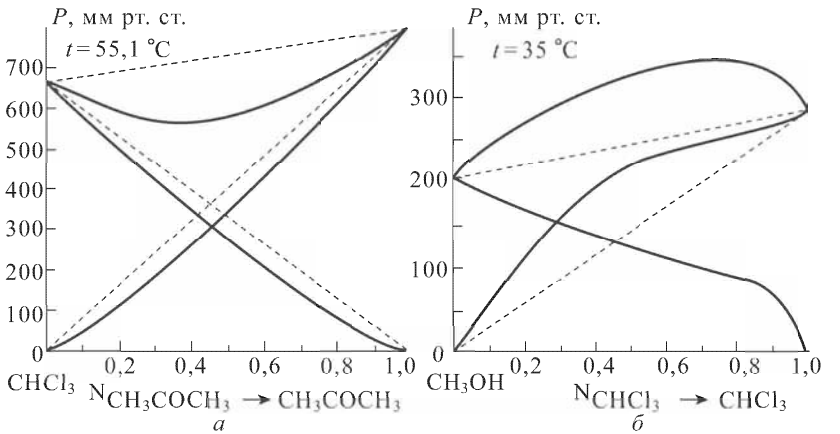


Рис. 8.4. Зависимость парциального и общего давления пара от состава раствора: *а* — отрицательные отклонения от закона Рауля с минимумом давления пара; *б* — положительные отклонения от закона Рауля с максимумом давления пара

Чем больше разность между парциальными давлениями чистых веществ (или между температурами кипения), тем бóльшими должны быть отклонения, и появляется большая вероятность образования экстремума на $T-x$- или $P-x$-графиках. Минимум характерен для веществ, способных к диссоциации, максимум — для веществ, способных к ассоциации. Минимуму на диаграмме давление – состав будет соответствовать максимум на диаграмме температура – состав и, наоборот, максимуму на диаграмме давление – состав будет отвечать минимум на диаграмме температура – состав.

В точках экстремума давления пара (или температур кипения) составы жидкой и парообразной фаз совпадают (**второй закон Коновалова**). Справедливость этого закона доказать довольно легко. Поскольку в точках экстремума $dP = dp_1 + dp_2 = 0$, то $dp_1 = -dp_2$ и тогда

$$dp_1 = -\frac{x_2^s}{(1-x_2^s)}\frac{(1-x_2^g)}{x_2^g}\,dp_2. \qquad (8.9)$$

Отсюда сразу следует, что $x_2^s = x_2^g$, что и требовалось доказать.

Смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, имеет тот же состав, что и жидкая смесь, называются *азеотропными*. Эти смеси часто называют также нераздельно кипящими, так как при перегонке образуется конденсат того же состава, а это исключает разделение смеси в данных условиях.

Азеотропные смеси являются смесями с предельным отклонением от идеальности, еще обладающими полной взаимной растворимостью; небольшое дополнительное отклонение параметров, характеризующих это состояние, приводит к появлению области взаимной нерастворимости. Следует заметить, что при изменении давления или температуры (соответственно для $T-x$- или $P-x$-диаграмм) у азеотропных растворов концентрация азеотропной точки изменяется, т. е. азеотропная точка перемещается к одной из осей ординат, подобно тому, как это изображено на рис. 8.5 для азеотропного раствора с максимумом и с минимумом. При некоторой температуре азеотропная точка M может попасть на соответствующую ось ординат, т. е. раствор при этой и большей температуре уже не является азеотропным.

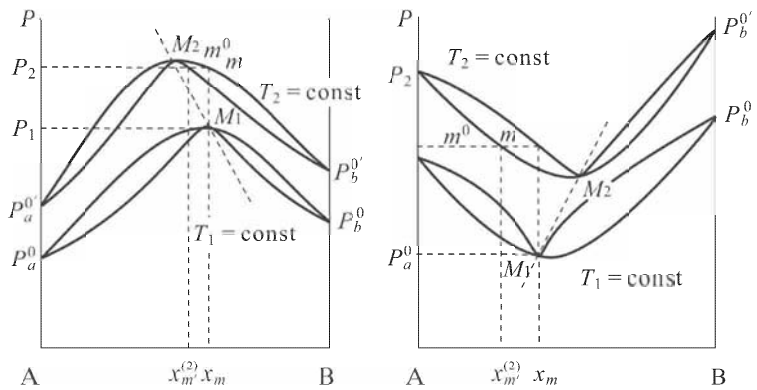


Рис. 8.5. Влияние температуры на состав пара и состав азеотропной смеси при закрепленном составе жидкости

До сих пор мы говорили о поведении бинарной смеси в условиях изменения температуры или давления. Теперь остановимся на определении состояния системы в условиях постоянства состава одной из фаз (жидкой или парообразной). Эта задача решается с помощью законов Вревского.

Первый закон Вревского. При повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная мольная теплота испарения которого больше.

Проиллюстрируем это на диаграмме (рис. 8.6). Обозначим исходный состав раствора через x_c^s. При давлении p_1 он сосуществует с паром состава x_c^g. Повысим давление до p_2, не меняя состава раствора. Температура кипения раствора также повысится. Согласно закону Вревского, равновесный пар при этом должен обогатиться тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Теплота испарения у труднолетучего компонента всегда больше, чем у легколетучего. В нашем случае это компонент A. Из диаграммы видно, что состав пара сместился в сторону компонента A.

Второй закон Вревского. Если давление (температура) системы раствор – пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропном растворе возрастает концентрация того компонента, молярная парциальная теплота испарения которого больше.

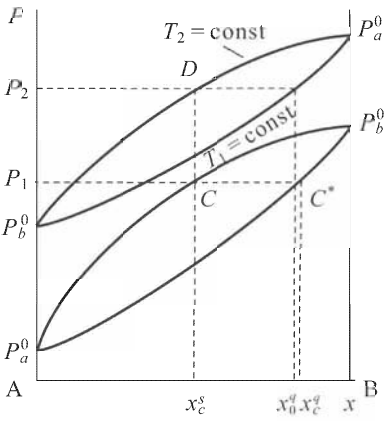


Рис. 8.6. Влияние температуры на состав пара при закрепленном составе жидкости

Если давление (температура) системы имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропном растворе возрастает концентрация того компонента, молярная парциальная теплота испарения которого меньше.

Направление изменения экстремального состава раствора показано на рис. 8.7.

Необходимо отметить, что как первый, так и второй законы Вревского относятся к равновесиям, далеким от критического состояния. Так как соотношение парциальных теплот испарения сохраняется во всех областях концентраций, то можно считать, что при повышении давления и температуры азеотропная смесь с максимумом давления и минимумом температуры обогащается труднолетучим компонентом, а азеотропная смесь с минимумом давления и максимумом температуры — легколетучим компонентом.

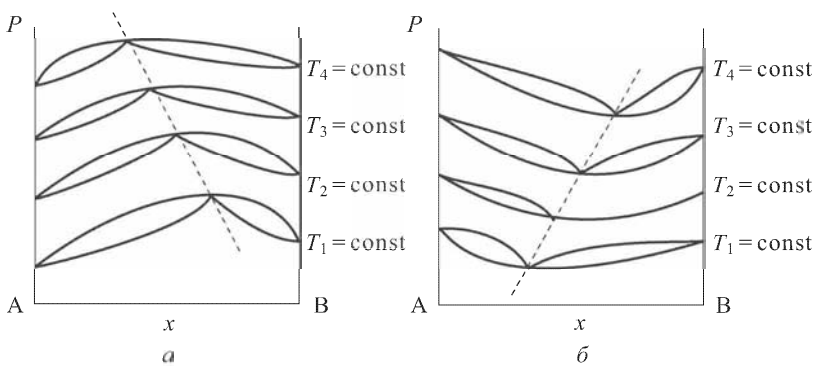


Рис. 8.7. Влияние температуры на состав азеотропной смеси

Третий закон Вревского. Этот закон характеризует соотношение между направлениями смещения состава азеотропа и состава его пара при повышении температуры или давления. Его можно сформулировать следующим образом.

При изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет максимум, а кривая температур кипения — минимум, состав пара раствора и состав азеотропного раствора изменяются в одном и том же направлении (*симбатно*).

При изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, а кривая температур кипения — максимум, состав пара раствора и состав азеотропного раствора изменяются в противоположных направлениях (*антибатно*).

Законы Вревского являются общетермодинамическими законами и справедливы для любых типов бинарных двухфазных систем, имеющих экстремум на $T-x$- или $P-x$-диаграммах. Законы Вревского широко используются на практике. Так, согласно первому закону, при понижении давления разница между составами пара и жидкости увеличивается (см. рис. 8.6), а значит, облегчается и разделение компонентов смеси. Поэтому перегонку высококипящих веществ целесообразно проводить при пониженном давлении.

С помощью второго закона Вревского можно приближенно рассчитать, на какую величину нужно изменить давление в системе, чтобы добиться исчезновения азеотропа в системе, не поддающейся разделению обычными методами.

8.3. Разделение компонентов раствора

В реальных условиях образование (разделение) раствора почти всегда сопровождается изменением его термодинамического состояния из-за различных энергетических взаимодействий, которые могут привести к возникновению потоков теплоты и как следствие — к установлению градиента концентрации. Связь между градиентами температуры и концентрации не может быть решена методами классической термодинамики, поскольку возникает необратимое состояние системы. По сравнению с обратимым идеализированным состоянием реальные процессы менее выгодны с точки зрения затраты теплоты или работы. Но сравнение реальных процессов с идеализированными дает возможность оценки совершенства того или иного реального процесса. В связи с этим в данном разделе будут рассмотрены теоретические процессы разделения бинарных растворов методами дистилляции и ректификации.

Различные процессы в реальных системах наиболее удобно выражать с помощью термодинамических диаграмм. Для практических расчетов кроме T, p, x-параметров (определяемых с помощью T, x- и p, x-диаграмм) большое значение имеют тепловые эффекты, сопровождающие процессы фазовых превращений. Поскольку аналитическое определение этих эффектов затруднительно даже в случае идеальных растворов, то обычно прибегают к графоаналитическим методам и калорическим диаграммам — чаще всего $h-x$ и $s-x$ (h — удельная энтальпия и s — удельная энтропия).

Рассмотрим $h-x$-диаграмму, начав с простейшего случая фазового равновесия жидкость–пар в бинарном растворе, приближающимся по своим

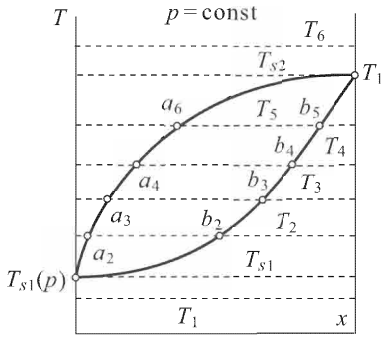


Рис. 8.8. Диаграмма $T-x$ для идеального раствора

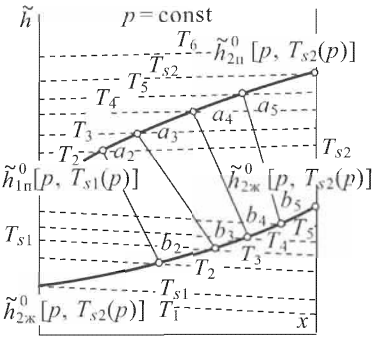


Рис. 8.9. Построение $h-x$-диаграммы в области парообразования идеального раствора

свойствам к идеальному. В качестве исходной диаграммы может служить $T-x$-диаграмма (рис. 8.8).

Проведем на диаграмме $h-x$ изотермы в области жидкости и пара (T_1 и T_6). Так как растворы идеальны, то в этих областях теплоты растворения в обеих фазах равны нулю, и уравнение изотермы представляется прямой линией

$$h(p,\, T,\, x) = h_1^0(p,\, T_{s1})(1-x) + h_2^0(p,\, T_{s2})x, \qquad (8.10)$$

где h_1^0, h_2^0 — мольные энтальпии чистых 1-го и 2-го компонентов, а T_{s1}, T_{s2} — нормальные температуры кипения этих же веществ. Рассмотрим сначала построение изотерм в жидкой фазе на $h-x$-диаграмме (рис. 8.9). Для этого на осях ординат $h-x$-диаграммы отложим h_1^0, h_2^0, выбрав для них соответствующие начала отсчета (не обязательно 0). Затем, считая, что изменение давления не влияет на энтальпию, рассчитываем по уравнению Кирхгоффа $h_{1\text{ж}}(T) = h_{1\text{ж}}^0(T_{s1}) + \int C_p dT$. То же самое проделаем и для второго компонента. По формуле (8.10) находим $h(p,\, T,\, x)$ смеси. Аналогично строятся изотермы энтальпии и для паровой фазы, учитывая, что $h_{1\text{п}}^0 = h_{1\text{ж}}^0 + r_1$ и $h_{2\text{п}}^0 = h_{2\text{ж}}^0 + r_2$ (где r_1 и r_2 — теплоты парообразования для 1-го и 2-го компонентов). При этом изотермы для жидкости и пара не будут параллельны хотя бы потому, что $r_1 \neq r_2$.

Далее на построенной диаграмме наносят точки a_2, a_3 ... и b_2, b_3 ..., используя их абсциссы, определяемые на $T-x$-диаграмме. Через эти точки проводятся прямые, принадлежащие одинаковым изотермам, т. к. энтальпия влажного пара всегда является линейной комбинацией энтальпии насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара. Отрезки изотерм за пределами точек a и b не имеют физического смысла. Точно так же строится $h-x$-диаграмма и для реального раствора.

По $h-x$-диаграмме с нанесенными на ней изотермами можно решать не только вопросы, которые раньше анализировались с помощью $T-x$-диаграмм, но также и определять теплоты соответствующих процессов.

Так, в точке *1* поля $h-x$-диаграммы заданы не только p, T, но и энтальпия. Если точка находится в области влажного пара (например,точка *2*), то можно определить параметры равновесно сосуществующих пара и жидкости (точки a и b), определяющих степень сухости влажного пара по правилу рычага

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{l_{a2}}{l_{b2}}. \tag{8.11}$$

Иногда на одной и той же $h-x$-диаграмме наносят энтальпии конденсации и кипения для разных давлений. Различие в составах газообразной и жидкой фаз используют в промышленности и в лабораторной практике для разделения жидких растворов на чистые компоненты. В ряде случаев, особенно при расчете адиабатных процессов, связанных с расширением или сжатием растворов, большую пользу приносят $s-x$-диаграммы. Они строятся по такому же принципу, что и $h-x$-диаграммы.

8.4. Дистилляция и ректификация

Процесс разделения растворов на исходные чистые компоненты представляет задачу огромной важности. Поэтому здесь будет проведен упрощенный анализ процессов разделения смесей наиболее распространенными методами: дистилляции и ректификации. Поскольку процесс разделения реальных смесей всегда связан с энергетическими затратами, то рассмотрим теоретически минимальную потребную на разделение работу (теплоту). Возьмем для примера бинарный раствор при заданных температуре T и давлении p. Предположим, что исходная смесь – раствор, состоящий из n_1 и n_2 молей 1-го и 2-го компонентов с концентрацией x. Если система подвергается обратимому разделению на чистые компоненты, то они при тех же температуре и давлении будут иметь объемы v_1 и v_2 и соответственно энтальпии H_1 и H_2, энтропии S_1 и S_2, энергии Гиббса G_1 и G_2. Очевидно, что работу для осуществления такого изобарно-изотермического процесса можно представить в общем виде

$$dG = -SdT + vdP - \delta W. \tag{8.12}$$

Поскольку температура и давление после разделения смеси остаются постоянными, то работа разделения равна

$$W = -\Delta G. \tag{8.13}$$

Подставив в это выражение зависимости функции Гиббса от концентрации компонентов, получим, что

$$\Delta G = W = -RT[n_1 \ln a_1(p,\, T,\, x) + n_2 \ln a_2(p,\, T,\, x)]. \tag{8.14}$$

Таким образом, минимальное количество работы, необходимой для разделения смеси на чистые компоненты, пропорционально температуре. Поэтому, если раствор охладить, то работа разделения уменьшится. Минимальная температура, до которой целесообразно охлаждать раствор, — это температура окружающей среды.

Дистилляция — процесс разделения растворов, основанный на различии в равновесных составах жидкой и паровой фаз и сопровождаемый непрерывным отбором паров (или конденсата). Различают периодический и непрерывный процессы дистилляции.

Рассмотрим сначала периодический процесс. Вначале в выпарном кубе находится m исходного раствора состава c_0. В процессе дистилляции в выпарной куб поступает m' жидкого раствора с той же исходной концентрацией c_0. Поскольку к выпарному кубу подводится тепло Q_d, то в кубе образуется m' пара с концентрацией c_n, изменяющееся со временем и зависящее от температуры. Удаляемый из куба пар ($c_\text{п} \neq c_0$) направляется в конденсатор, где конденсируется за счет отвода тепла Q_k. Таким образом, через некоторое время работы установки в конденсаторе будет получен жидкий раствор, состав которого отличен от состава исходного раствора. И чем меньше промежуток времени, тем больше состав конденсата обогащается легколетучим компонентом.

Согласно материальному балансу в выпарном кубе в момент времени τ будет находится следующее количество раствора:

$$m = m_0 + (m' - m_\text{п})\tau. \tag{8.15}$$

Введем обозначение $\varphi = m/m'_\text{п}$. Уравнение (8.15) запишется в виде

$$m = m_0 + \left(\frac{\varphi - 1}{\varphi}\right) m'_\text{п}\tau, \tag{8.16}$$

которое после дифференцирования примет вид

$$dm = \left(\frac{\varphi - 1}{\varphi}\right) m'_\text{п} d\tau. \tag{8.17}$$

Если обозначить через c' и c» равновесные составы жидкой и паровой фаз, то за время $d\tau$

$$d(mc') = \left(c_0 - \frac{c'}{\varphi}\right) m' d\tau. \tag{8.18}$$

Интегрируя в пределах от начального состава c_0 до конечного состава c', получим

$$\frac{1}{\varphi - 1} \ln \frac{m}{m_0} = \int_{c_0}^{c'} \frac{dc'}{c\text{»} + c'(\varphi - 1) - c_0\varphi}. \tag{8.19}$$

В зависимости от тех или иных приближений уравнение (8.19) легко интегрируется и позволяет в конечном виде записать выход готового продукта.

Рассмотрим теперь метод определения теплоты, необходимой для проведения процесса дистилляции. Для простоты ограничимся условием, когда вещество в выпарной куб не поступает, т. е. $m = 0$ и соответственно $\varphi = 0$. В этом случае в процессе выпаривания состав раствора в кубе и состав

пара непрерывно меняются. Поэтому выпаривание следует рассматривать в виде последовательных дифференциальных процессов парообразования. Количество теплоты, необходимое для получения $d\delta$ пара из 1 кг раствора, равно

$$dQ = q_{\text{dif}}\, d\delta, \tag{8.20}$$

где q_{dif} — дифференциальная теплота испарения, которая для элементарного процесса парообразования может быть записана как

$$q_{\text{dif}} = (h'' - h') - (c'' - c')\frac{dh'}{dc'}, \tag{8.21}$$

где h'', h', c'', c' — соответственно энтальпии и концентрации равновесных пара и кипящей жидкости.

В описанном выше процессе нельзя получить дистиллят с концентрацией легкокипящего компонента большей, чем концентрация равновесного с жидкостью пара. Однако если пар, выходящий из выпарного куба, частично конденсировать и возвращать в выпарной куб, то в этом случае можно получить значительно более полное разделение. Такая частичная конденсация называется *дефлегмацией*. Процесс дефлегмации проводится в обычном теплообменнике, называемом *дефлегматором*.

Ректификация. Полное разделение раствора на отдельные компоненты невозможно осуществить методами простой дистилляции даже с применением развитой дефлегмации. Наиболее полное разделение может быть получено методами ректификации. Сущность этого процесса заключается в создании противоточно направленных потоков жидкости и пара, находящихся в условиях тепло- и массообмена и способствующих обогащению пара легкокипящим компонентом.

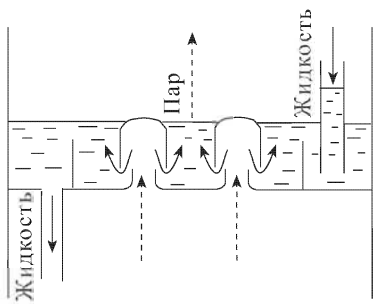


Рис. 8.10. Схема колпачковой тарелки

Установка для ректификации в простейшем варианте представляет собой выпарной куб, укрепляющую колонну, дефлегматор и конденсатор. Поток пара, образующийся в выпарном кубе, движется по колонне, имеющей ряд тарелок, на которых происходит интенсивный тепло- и массообмен пара с жидкостью. Схема так называемой колпачковой тарелки изображена на рис. 8.10.

Поток жидкости, выходящий из дефлегматора, стекает вниз и движется в противоположном потоку пара направлении. В результате интенсивного контакта в принципе должно бы устанавливаться равновесие жидкость–пар. В действительности же состояние жидкости и пара в той или иной степени неравновесно. При переходе от одной тарелки к другой концентрация жидкости и пара меняются.

Для рассмотрения работы колонны возьмем два произвольных сечения колонны $a-a$ и $b-b$ (рис. 8.11).

Здесь стрелками вверх указаны направления движения пара, стрелками вниз — направление движения жидкости; D — масса, кг пара в единицу времени с концентрацией c», m — масса, кг жидкости, поступающей на данное сечение из дефлегматора, с концентрацией c'. Уравнение материального баланса для объема, заключенного между сечениями $a-a$ и $b-b$, запишется в виде

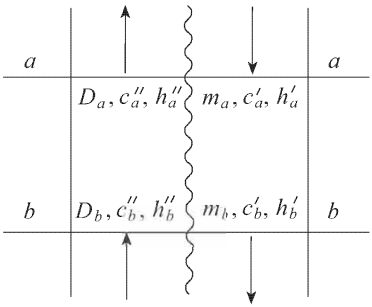


Рис. 8.11. Сечение ректификационной колонны

$$D_b + m_a = D_a + m_b$$

$$\text{и} \quad D_b - m_a = D_a - m_b. \qquad (8.22)$$

Поскольку эти уравнения справедливы для любого сечения, то будет справедливым

$$D - m_a = \text{const}, \qquad (8.23)$$

что позволяет получить соотношение между концентрациями жидкости и пара в любом сечении при известных расходах этих веществ в данном сечении. Вполне очевидно, что и для энергетического баланса в любом сечении можно записать, что

$$Dh» - mh' = \text{const}. \qquad (8.24)$$

В конечном результате будем иметь выражение

$$h_d» + \frac{Q_d}{D_d} = h' + \frac{c_d - c'}{c» - c'}(h» - h'). \qquad (8.25)$$

Это уравнение позволяет проанализировать процесс в колонне с помощью $h-c$-диаграмм.

8.5. Перегонка с водяным паром

В случае практически нерастворимых друг в друге жидкостей парциальное давление каждого из компонентов равно давлению его пара в чистом состоянии при той же температуре и, следовательно, общее давление пара P равно сумме давлений пара чистых компонентов, т. е. $P = p_1^0 + p_2^0$. Таким образом, при нагревании общее давление пара над системой достигнет значения внешнего давления раньше, чем это возможно для паров каждого из чистых компонентов. Поэтому такие жидкости кипят при более низких температурах, чем их образующие компоненты. Температура кипения раствора остается постоянной до тех пор, пока один из компонентов не отгонится полностью.

Относительные количества перегоняемых веществ в паре над гетерогенной жидкой смесью не зависят от исходного состава этой смеси и могут быть найдены следующим образом. Пусть массы испарившихся компонентов g_{A} и g_{B}. Тогда

$$\frac{g_{\text{A}}}{g_{\text{B}}} = \frac{p_{\text{A}} M_{\text{A}}}{p_{\text{B}} M_{\text{B}}} \approx \frac{p^0_{\text{A}} M_{\text{A}}}{p^0_{\text{B}} M_{\text{B}}}. \tag{8.26}$$

Здесь вместо парциальных давлений компонентов p_i использованы давления чистых компонентов p^0_i, и массы компонентов $g_i = x_i M_i$ представлены через парциальные давления пара $x_i = p_i/P$.

Наиболее распространенное вещество, образующее нерастворимые смеси со многими органическими жидкостями, — вода. При перегонке воду используют, как правило, в виде пара. Дистиллят, образовавшийся при конденсации газообразной смеси воды и второго компонента, состоит из двух слоев. Один из них, богатый веществом, подлежащим очистке, отделяется от водного слоя, который может быть использован для получения новых порций водяного пара.

ГЛАВА 9

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Плавление и затвердевание бинарных растворов с термодинамической точки зрения происходит подобно процессам парообразования и конденсации, т. е. при фазовом равновесии должны выполняться те же условия, что и рассмотренные ранее (разд. 8.1):

$$\begin{aligned}\mu_1^{\text{тв}}(T,\, P,\, x^{\text{тв}}) &= \mu_1^{\text{ж}}(T,\, P,\, x^{\text{ж}}),\\ \mu_2^{\text{тв}}(T,\, P,\, x^{\text{тв}}) &= \mu_2^{\text{ж}}(T,\, P,\, x^{\text{ж}}).\end{aligned} \tag{9.1}$$

Поскольку обе фазы конденсированные, то влияние давления на равновесие незначительно. Приняв в качестве стандартного состояния состояние чистых компонентов в твердой и жидкой фазе, запишем (9.1) в виде

$$\mu_1^{0\text{тв}}(T) + RT\ln a_1^{\text{тв}}(T,\, x^{\text{тв}}) = \mu_1^{0\text{ж}}(T) + RT\ln a_1^{\text{ж}}(T,\, x^{\text{ж}}), \tag{9.2}$$

$$\mu_2^{0\text{тв}}(T) + RT\ln a_2^{\text{тв}}(T,\, x^{\text{тв}}) = \mu_2^{0\text{ж}}(T) + RT\ln a_2^{\text{ж}}(T,\, x^{\text{ж}}). \tag{9.3}$$

Из (9.2) и (9.3), в принципе, можно получить связь между температурой фазового равновесия и концентрациями (активностями) твердого и жидкого растворов. Однако в реальных условиях такой расчет не может быть доведен до конца, поскольку зависимость активности от концентрации и температуры в явном виде неизвестна. В простейшем случае, когда активности можно заменить концентрациями и предположить, что теплоемкости чистых компонентов в жидкой и твердой фазах одинаковы, то применяя дважды уравнение Шредера (6.54) для первого и второго компонентов, получим соотношения, связывающие температуры плавления с концентрациями твердого и жидкого растворов

$$(1-x^{\text{тв}})\exp\left[-\frac{\lambda_{1\text{пл}}}{R}\left(\frac{1}{T_{1\text{пл}}}-\frac{1}{T}\right)\right] + x^{\text{тв}}\exp\left[-\frac{\lambda_{2\text{пл}}}{R}\left(\frac{1}{T_{2\text{пл}}}-\frac{1}{T}\right)\right] = 1, \tag{9.4}$$

$$(1-x^{\text{ж}})\exp\left[-\frac{\lambda_{1\text{пл}}}{R}\left(\frac{1}{T_{1\text{пл}}}-\frac{1}{T}\right)\right] + x^{\text{ж}}\exp\left[-\frac{\lambda_{2\text{пл}}}{R}\left(\frac{1}{T_{2\text{пл}}}-\frac{1}{T}\right)\right] = 1. \tag{9.5}$$

Графически уравнения (9.4) и (9.5) изображены на рис. 9.1.

Сплошная линия представляет геометрическое место точек состояния твердого раствора в начале плавления. Эта кривая называется линией *солидуса*. Штриховая линия — геометрическое место точек состояний жидкого раствора в начале затвердевания или в конце плавления. Эта линия носит название линии *ликвидуса*. Эти линии делят все поле $T-x$-диаграммы на три области: выше линии ликвидуса вся система находится в жидком состоянии, ниже линии солидуса — в твердом состоянии. Область между

линиями ликвидуса и солидуса реально не существует, она образовалась в результате наложения двух диаграмм $T - x^{ж}$ и $T - x^{тв}$. Поскольку составы твердой и жидкой фаз не одинаковы, то на диаграмме и возникла своего рода «щель». Считается, что это двухфазная область твердого и жидкого растворов, сопряженные точки на кривых ликвидуса и солидуса, представляющие собой равновесие системы.

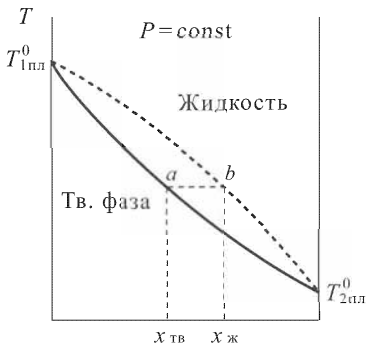


Рис. 9.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

Хотя рассмотренные приближения (9.4) и (9.5) практически не реализуются, они дают качественно верные результаты. Обычно в реальных условиях для построения диаграмм состояния твердое тело – жидкость пользуются методами термического анализа, основанного на определении температур фазовых превращений при анализе кривых охлаждения (или нагревания) тех или иных физико-химических систем.

9.1. Термический анализ

Если при охлаждении системы не происходит никаких превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то температура системы по мере охлаждения (нагревания) с постоянной скоростью будет непрерывно и плавно понижаться (повышаться). Первый закон термодинамики для системы, не совершающей никаких видов работы, записывается в виде

$$\delta Q = dU = C_V(T)dT. \tag{9.6}$$

Пусть от системы в каждую единицу времени отводится теплота, равная q. Тогда общее количество теплоты $\delta Q = qd\tau$ (где τ — время). Тогда из (9.6) изменение температуры системы в зависимости от времени охлаждения (нагревания) будет иметь следующий вид:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{C_V(T)}. \tag{9.7}$$

Поскольку в (9.7) $q = \text{const}$, то эта зависимость будет определяться только теплоемкостью системы, которая в отсутствие фазовых превращений является гладкой функцией температуры. Следовательно, кривая охлаждения также будет иметь плавный характер. Если же в системе происходит какое-либо превращение, сопровождающееся возникновением теплового эффекта (фазовое превращение), то при этом могут иметь место два случая: 1) отводимое тепло полностью возмещается возникающим в данном

превращении теплом (*безвариантное превращение*); 2) отводимое тепло возмещается частично (*одновариантное превращение*).

В первом случае, пока происходит превращение (несмотря на постоянный отвод тепла), температура системы остается постоянной; на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок (рис. 9.2, кривая II). Величина этого участка тем больше, чем больше масса системы. Этот случай характерен для чистых веществ или для систем, в которых оба компонента насыщены относительно друг друга.

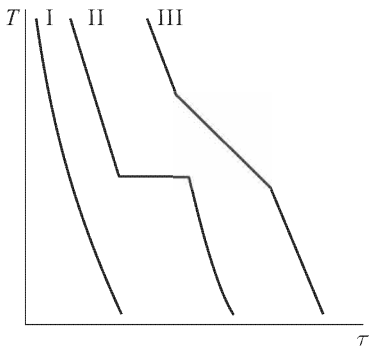


Рис. 9.2. Кривые охлаждения

Во втором случае температура превращения не остается постоянной; выделяющееся тепло лишь частично компенсирует тепло, отводимое от системы. На кривой охлаждения появляется изгиб, плавность кривой в интервале T_1–T_2 нарушается.

Такое изменение хода кривой охлаждения соответствует изменению состава и, как следствие этого, приводит к понижению температуры кристаллизации (см. разд. 6.4).

Изломы на кривых охлаждения позволяют построить диаграмму плавкости, являющуюся частным случаем применения весьма распространенного метода физико-химического анализа бинарных и многокомпонентных систем. Основоположником этого метода был Курнаков. В основе метода физико-химического анализа лежит исследование зависимости какого-либо свойства системы от состава при условиях, гарантирующих однозначность определения значения свойства по концентрации компонентов и, наоборот, установление состава системы по значению заданного свойства. Такая зависимость обычно выражается графически.

9.2. Диаграммы состояния системы с простой эвтектикой (неизоморфно кристаллизующиеся системы)

Если два компонента в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом состоянии совершенно нерастворимы, то диаграмма состояния такой системы характеризуется диаграммой состояния с простой эвтектикой (*эвтектика* — мелкодисперсная механическая смесь двух веществ, не являющаяся самостоятельной фазой) (рис. 9.3).

Отметим следующие элементы диаграммы: область лежащая выше линии *aeb* — однофазная область жидкого состояния L; области *aep* и *beq* — двухфазные области $L + A$ и $L + B$; область *ApqB* — область твердого двухфазного состояния $A + B$, причем слева от точки e структура сплава представляет собой первичные кристаллы компонента A и эвтектическую

смесь $(A + B)$, а справа от точки e — первичные кристаллы компонента B и эвтектическую смесь $(A + B)$. Линия aeb — линия ликвидуса. Выше этой линии все сплавы находятся в однородном жидком состоянии, ниже — в двухфазном состоянии: жидкость и первичные кристаллы A или B. Таким образом переход точки, отображающей состояние системы (фигуративной точки) через линию ликвидуса, соответствует началу процесса кристаллизации, появлению кристаллов твердой фазы.

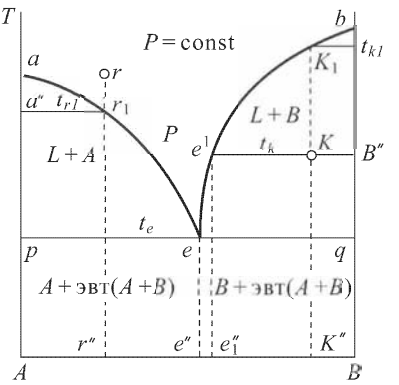


Рис. 9.3. Диаграмма состояния с простой эвтектикой

Линия peq является линией солидуса этой диаграммы. При переходе фигуративной точки через линию солидуса исчезают последние следы жидкой фазы, и ниже этой линии сплав находится в твердом состоянии. Точка e, соответствующая состоянию расплава, одновременно насыщенного по отношению к кристаллам A и B, носит название *эвтектической точки*. Состав, соответствующий точке e, называется эвтектическим, а горизонталь, проведенная через эту точку, — эвтектической горизонталью.

Определение относительного количества двух фаз (например, в системе, характеризуемой фигуративной точкой K) используется правило рычага (см. (8.3)). Для этой цели через точку K проводим изотерму, называемую *конодой* или нодой. Пересечение коноды с линией ликвидуса (точка e^1) указывает на состав жидкой фазы при данной температуре. Относительное количество жидкой и твердой фазы при температуре $T_к$ будет

$$\frac{n_L}{n_B} = \frac{l_{(KB^1)}}{l_{(Ke^1)}}. \tag{9.8}$$

Рассмотрим процесс кристаллизации отдельного сплава, например сплава r. Первую стадию процесса запишем условно так:

$$L \xrightarrow{T_{r1}-T_e} A + L(r_1 - e).$$

Эта запись означает, что из жидкости в интервале температур от T_{r1} до T_e выпадают кристаллы компонента A, а состав жидкости меняется от r_1 до e.

Жидкость состава e оказывается в равновесии с кристаллами A и кристаллами B, поэтому при температуре эвтектического превращения T_e начинается их совместная кристаллизация (вторая стадия)

$$L(e) \xrightarrow{T_e} \text{эвт}(A + B).$$

Эта запись соответствует процессу кристаллизации механической смеси – эвтектики ($A + B$) из жидкости состава e при температуре T_e. Данный процесс происходит при постоянной температуре и носит название эвтектической кристаллизации. На кривой охлаждения для сплава состава r (рис. 9.4, кривая *2*) имеется точка перегиба при температуре T_{r1}, так как процесс выделения первичных кристаллов A сопровождается выделением тепла, которое лишь частично возмещает отводимое тепло и сказывается только в замедленном охлаждении.

Далее при температуре T_e кривая охлаждения будет иметь горизонтальный участок, поскольку процесс одновременного выпадения кристаллов A и B сопровождается выделением такого количества тепла, которое полностью компенсирует отводимое тепло. Охлаждение сплава ниже температуры кристаллизации эвтектики (T_e) происходит по такому же закону, как и при охлаждении жидкого расплава, поскольку этот процесс не сопровождается выделением тепла. Однако наклон кривой охлаждения будет отличаться от такового для жидкой фазы вследствие отличия в значениях теплоемкости этих фаз.

На рис. 9.4 представлены наиболее характерные кривые охлаждения

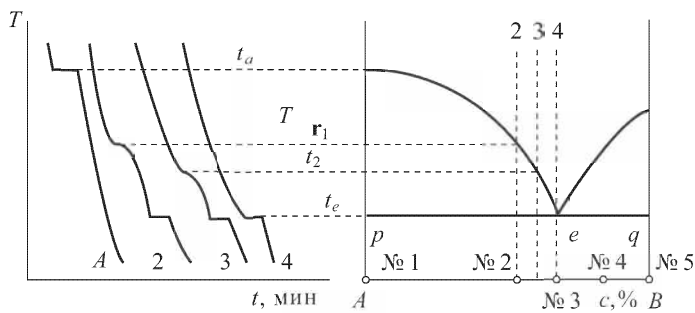


Рис. 9.4. Диаграмма состояния с простой эвтектикой

ряда сплавов, по которым строится диаграмма состояния данной системы. Кривая A соответствует охлаждению чистого компонента A. Кривые *2* и *3* соответствуют охлаждению доэвтектических сплавов. Кривая *4* отвечает охлаждению сплава чисто эвтектического состава.

Микроструктура сплавов, соответствующая приведенным кривым охлаждения, схематически представлена на рис. 9.5. Для большей наглядности кристаллы компонента A в сплавах *1* и *2* изображены с четко очерченными гранями (что свидетельствует о малом поверхностном натяжении на границе раздела кристалл – жидкость в момент кристаллизации), а кристаллы B в сплавах *4* (заэвтектический сплав) и *5* (чистый компонент B) изображены с округленными гранями (такого вида кристаллы отвечают большому поверхностному натяжению в момент кристаллизации). Мелкодисперсная смесь кристаллов A и B, представляющая эвтектику, изображена в виде

коротких штрихов, направленных в разные стороны и отвечающих соответственно кристалликам компонентов A и B. Из этих рисунков видно, что

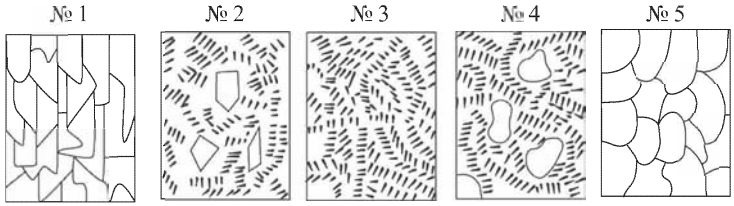


Рис. 9.5. Микроструктура сплавов (*1* – *5*), соответствующих кривым, изображенным на рис. 9.4

по мере охлаждения сплавов сначала выпадают кристаллы чистых компонентов A или B (в зависимости от состава системы), беспрепятственно растущих при кристаллизации из жидкой фазы, насыщенной тем или иным компонентом.

При наступлении эвтектического превращения жидкость становится одновременно насыщенной обоими компонентами. При кристаллизации одного из них в какой-либо точке объема системы происходит обогащение окружающего этот кристаллик объема вторым компонентом. Это создает благоприятные условия для образования зародыша кристалла второго компонента. Таким образом, в непосредственной близости от кристаллика первого компонента появляется кристаллик второго, что препятствует их дальнейшему росту. Появляется мелкодисперсная механическая смесь этих кристаллов.

9.3. Системы с образованием устойчивых химических соединений

Если компоненты системы в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом состоянии совершенно нерастворимы, но образуют химическое соединение, стойкое при всех температурах вплоть до точки плавления, то возможны два варианта диаграмм состояния.

Система с конгруэнтной точкой плавления. Пусть между компонентами A и B происходит химическая реакция

$$xA + yB = A_xB_y.$$

Если химическое соединение A_xB_y устойчиво при всех температурах, вплоть до точки плавления, то в этом случае говорят, что соединение имеет *конгруэнтную* (совпадающую по составу) точку плавления.

В простейшем случае диаграмма состояния такой системы имеет вид, представленный на рис. 9.6. Эта диаграмма представляет собой как бы две диаграммы состояния с простой эвтектикой — $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$. В ней

имеются две эвтектических точки — e_1 и e_2, соответствующие эвтектикам. Линией ликвидуса этой системы является линия ae_1me_2b, линией солидуса — две эвтектические горизонтали ce_1d и fe_2q.

Наиболее примечательной точкой на такого типа диаграммах является точка m, которая соответствует химическому соединению A_xB_y. Система, отвечающая этому составу, ведет себя как однокомпонентная система, поэтому на кривой охлаждения при температуре плавления химического соединения появится горизонтальный участок, как и в случае кристаллизации чистого компонента. Максимум на кривой ликвидуса может быть закругленным или острым, образуя так называемую *сингулярную* (особую) *точку*. Такого типа максимум отвечает частичному распаду (диссоциации) данного химического соединения на составляющие его компоненты. По степени закругления максимума судят о степени диссоциации химического соединения при плавлении.

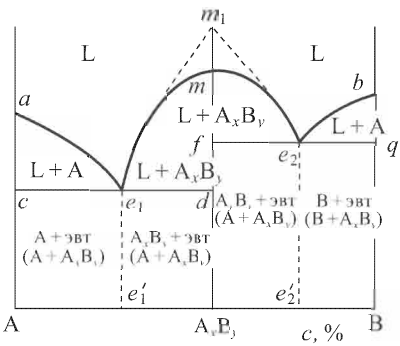


Рис. 9.6. Диаграмма состояния системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение

Соединение A_xB_y обладает повышенными электропроводностью, твердостью и хрупкостью, температура плавления его, как правило, выше температур плавления составляющих его компонентов.

В ряде случаев в системе может образоваться несколько таких соединений, и диаграмму состояния в этом случае представляют состоящей из нескольких диаграмм состояния с простой эвтектикой.

Система с инконгруэнтной точкой. В этой системе химическое соединение, образующееся из двух компонентов, не может быть расплавлено без разрушения. Другими словами, химическое соединение настолько неустойчиво при высоких температурах, что до плавления начинает диссоциировать, распадаясь на отдельные фрагменты.

Поскольку такое химическое соединение не может быть расплавлено без полной диссоциации, то кривая ликвидуса не имеет максимума, и диаграмму такого типа называют диаграммой состояния со *скрытым максимумом*. На рис. 9.7 представлен простейший случай такой диаграммы.

Линия *aecf* представляет собой линию ликвидуса. Прямые *beg* и *cmd* — линию солидуса. Прямая *beg* является эвтектической горизонталью и соответствует температуре кристаллизации эвтектики, состоящей из химического соединения A_xB_y и компонента A. Прямая *cmd* носит название *перитектической горизонтали* или линии разрушения химического соединения и соответствует температуре разрушения химического соединения.

Если эвтектическая смесь является одновременно насыщенной (для данной системы) компонентом A и химическим соединением A_xB_y, составы

которой лежат по обе стороны от состава эвтектической жидкости, то составы перитектической жидкости (в диапазоне концентраций между точками

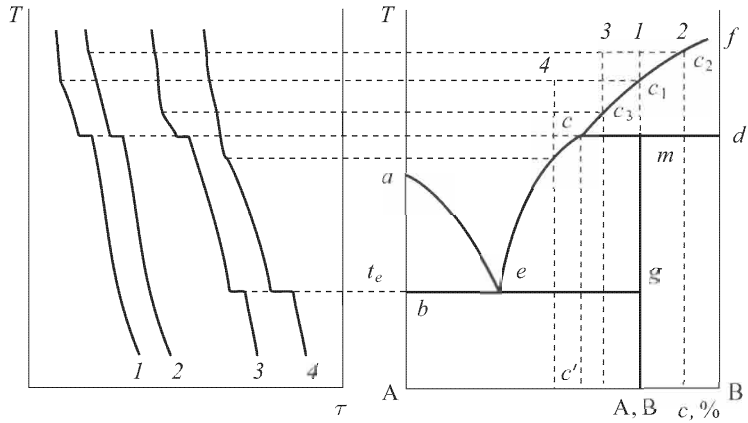


Рис. 9.7. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения сплавов с неустойчивым химическим соединением

c и m) одновременно насыщены и по отношению к кристаллам компонента B, и по отношению к химическому соединению A_xB_y, но составы их лежат по одну сторону от состава жидкости. Это обстоятельство делает невозможным образование кристаллов одного типа без растворения кристаллов другого типа. Например, образование кристаллов A_xB_y из жидкости состава «c» происходит при одновременном растворении в ней кристаллов компонента B, выпавшего в твердую фазу ранее.

Пусть расплав 1, отвечающий по составу химическому соединению A_xB_y, охлаждается. В точке c_1 жидкость будет насыщена компонентом B, который начнет при данной температуре кристаллизоваться. Эта стадия может быть представлена в виде

$$L \xrightarrow{T_1 - T_p} B + L(c_1 - c).$$

Затем при постоянной температуре T_p произойдет растворение кристаллов B и одновременное выделение кристаллов химического соединения A_xB_y по схеме

$$B + L(c) \xrightarrow{T_p} A_xB_y.$$

Так как в сплаве *1* компоненты A и B находятся в стехиометрическом соотношении, отвечающем химическому соединению, то при температуре T_p сплав нацело превращается в кристаллы химического соединения. Такой процесс называется *перитектическим*.

Если рассматривать сплавы, лежащие правее ординаты, соответствующей химическому соединению, то компонент B не может полностью войти

в состав этого соединения (так как компонент A окажется связанным раньше, чем израсходуется весь компонент B), и избыток твердого B войдет в структуру твердого состояния в виде отдельной фазы. Таким образом, кристаллизация сплава *2* пойдет по следующим стадиям:

$$\mathrm{L} \xrightarrow{T_2 - T_p} \mathrm{B} + \mathrm{L}(c_2 - c),$$

$$\mathrm{B} + \mathrm{L}(c) \xrightarrow{T_p} \mathrm{A}_x\mathrm{B}_y + \mathrm{B}\ (\text{избыток}).$$

Если же концентрация компонента B в сплаве меньше, чем требуется для образования химического соединения (точка *3* лежит левее ординаты $\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y$), то в сплаве после перитектического превращения окажется в избытке жидкость состава «c». Но поскольку эта жидкость является насыщенной по отношению к кристаллам химического соединения, то дальнейшее охлаждение вызывает выпадение этих кристаллов. Но в отличие от перитектического превращения состав жидкости не восстанавливается за счет растворения кристаллов компонента B, а обогащение жидкости осуществляется за счет компонента A. Поэтому жидкость достигает эвтектического состава, при котором она одновременно насыщена и химическим соединением, и чистым компонентом A. Здесь имеется четыре стадии кристаллизации

$$\mathrm{L} \xrightarrow{T_3 - T_p} \mathrm{B} + \mathrm{L}(c_3 - c),$$

$$\mathrm{B} + \mathrm{L}(c) \xrightarrow{T_p} \mathrm{A}_x\mathrm{B}_y + \mathrm{L}\ (\text{избыток}),$$

$$\mathrm{L} \xrightarrow{T_p - T_e} \mathrm{A}_x\mathrm{B}_y + \mathrm{L}(c - e),$$

$$\mathrm{L}(e) \xrightarrow{T_e} \text{эвт.}(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y + \mathrm{A}).$$

Таким образом, в структуре сплава *3* будут находится первичные кристаллы химического соединения, окруженные эвтектикой ($\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y$+A).

В двухкомпонентных системах довольно часто встречаются несколько химических соединений, одни из которых имеют конгруэнтную, а другие инконгруэнтную точки плавления. Например, в системе $\mathrm{MgCl_2} - \mathrm{H_2O}$ образуется пять кристаллогидратов, однако только один из них плавится конгруэнтно.

9.4. Диаграммы состояния с полной растворимостью в жидкой фазе, полной и ограниченной растворимостью в твердой фазе

Выделяющаяся из расплава твердая фаза весьма часто не представляет собой кристаллов чистого компонента или химического соединения, а состоит из двух или более компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно распределяющихся в нем. Подобные образования называются смешанными кристаллами или *твердыми растворами*.

При кристаллизации могут образовываться твердые растворы двух типов: твердые растворы, при кристаллизации которых атомы или молекулы растворяемого вещества размещаются в пустых местах решетки растворителя между ее узлами (*растворы внедрения*), и твердые растворы, в которых атомы или молекулы растворяемого вещества располагаются в узлах кристаллической решетки растворителя (*растворы замещения*).

Твердые растворы внедрения могут быть образованы лишь в том случае, когда размеры атомов или молекул растворяющегося вещества путем внедрения компонента невелики. Обычно в металлических сплавах диаметр атома растворяемого компонента не должен превышать 0, 6 диаметра атома основного металла. По мере накопления внедряемого вещества устойчивость решетки растворителя уменьшается, поэтому концентрация растворяемого вещества не может быть выше некоторого предела, т. е. имеет место *ограниченная растворимость*.

Для образования растворов замещения весьма важно, чтобы структуры замещающего и замещаемого компонентов были схожи и чтобы радиусы атомов (молекул, ионов) не сильно различались. При этих условиях замещение не вызывает напряжений в решетке кристаллического раствора, и твердые растворы могут оказаться устойчивыми при любом составе.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой при затвердевании расплава образуется расплава непрерывный ряд твердых растворов, показана рис. 9.8.

Линия $T_A a b T_B$ представляет линию ликвидуса, линия $T_B c d T_A$ — линию солидуса. Область между линиями ликвидуса и солидуса — область

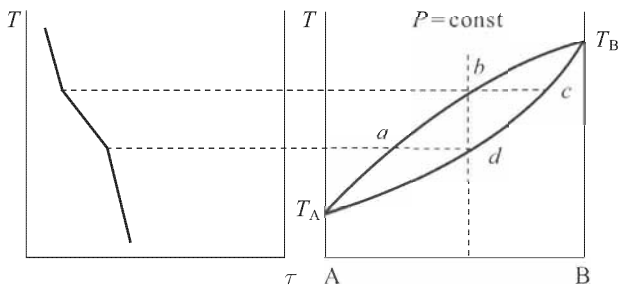


Рис. 9.8. Диаграмма состояния и кривая охлаждения сплавов системы с образованием непрерывного ряда твердых растворов

двухфазного равновесия жидкости и кристаллов твердого раствора. Процесс кристаллизации любого сплава (не чистых компонентов) может быть представлен по принятой схеме записи в виде

$$\mathrm{L} \xrightarrow{T_b - T_d} \alpha \text{ (твердый раствор) } (c-d) + \mathrm{L}(a-b).$$

По мере изменения концентрации жидкой фазы с понижением температуры количество этой фазы уменьшается, и когда ордината сплава пересечет

линию солидуса, то жидкая фаза состава d исчезает полностью, а сплав целиком переходит в твердое состояние. Отметим, что химический состав выпадающих кристаллов твердого раствора неоднороден по относительному содержанию компонентов A и B, так как при каждой более низкой температуре выпадающие новые порции твердой фазы находятся в равновесии с жидкой фазой, отличающейся по своему составу от предыдущей.

Диаграмма состояния системы, в которой оба компонента полностью растворимы в жидкой фазе и обладают ограниченной растворимостью в твердой фазе, приведена на рис. 9.9.

В системах подобного типа атомы компонента B равномерно распределяются в кристаллической решетке растворителя A, и структура сплавов

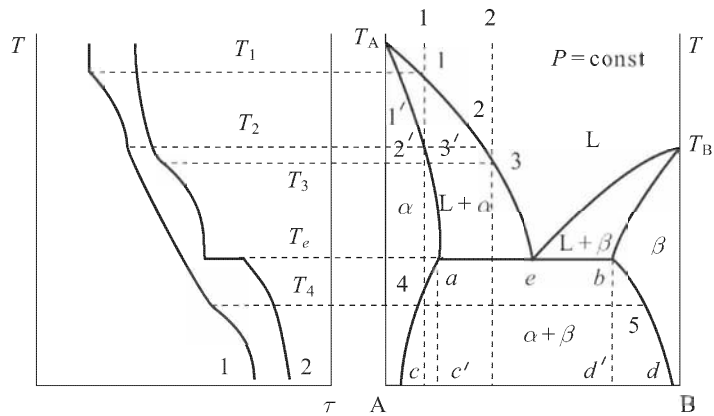


Рис. 9.9. Диаграмма состояния и кривые охлаждения сплавов системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и изменением растворимости с температурой

в твердом состоянии представляет собой однородный твердый раствор B в A (α — твердый раствор). Линия ac является линией предельной растворимости для α-твердого раствора. С другой стороны, если к компоненту B добавлять компонент A, то образуется однородный твердый раствор A в B (назовем его β-твердый раствор). Линия bd диаграммы — линия предельной растворимости для β-твердого раствора. Линия $T_A e T_A$ — линия ликвидуса, линия $T_A a e b T_B$ — линия солидуса. Прямая aeb — эвтектическая горизонталь. При температуре T_e жидкость состава e является насыщенной по отношению к α- и β-твердым растворам соответственно составов a и b.

Кристаллизация доэвтектического сплава *1* (точка a на диаграмме) и заэвтектического (точка b) ничем не отличается от кристаллизации сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. А вот кристаллизация сплава *2* реализуется в две стадии:

$$\text{L} \xrightarrow{T_3 - T_e} \alpha(3' - a) + \text{L}(3 - e) \quad \text{и} \quad \text{L}(e) \xrightarrow{T_e} \alpha(a) + \beta(b).$$

В этом случае при эвтектической температуре жидкая фаза становится насыщенной как по отношению к α-кристаллам, так и по отношению к компоненту B, который, кристаллизуясь, растворяет в своей решетке какое-то количество компонента A, образуя твердый раствор β.

В большинстве случаев, однако, растворимость веществ в твердом состоянии меняется с изменением температуры. Поэтому на диаграммах такого вида вместо вертикалей ac' и bd' появятся кривые ac и bd, указывающие на уменьшение растворимости как компонента B в решетке A, так и компонента A в решетке B. Отличия в кривых охлаждения (например, сплава *1* на рис. 9.9 и сплава *1* на рис. 9.8) практически не наблюдается, так как процессы уменьшения растворимости веществ в твердых растворах связаны с диффузией, тепловой эффект которой незначителен.

Системы, имеющие рассмотренный тип диаграмм состояния, очень многочисленны. Среди них можно назвать Zn – Cd, Cu – Ag, Cr – Ni, Sn – Pb и др.

9.5. Трехкомпонентные системы

На практике, наряду с двухкомпонентными системами, часто приходится иметь дело с системами, составленными из трех компонентов.

Уравнение состояния таких систем связывает между собой пять параметров и имеет следующий вид:

$$f(x_1, x_2, x_3, P, T) = 0.$$

Отсюда следует, что уравнение состояния таких систем не может быть отображено на плоскости без каких-либо ограничений. Обычно считают давление над системой постоянным, и это дает возможность построить пространственную диаграмму, изображающую связь между концентрациями компонентов и температурой. Для этой цели прибегают к так называемому *концентрационному треугольнику*, на плоскость которого проецируют линии фазовых превращений.

Из геометрии известно, что любой равносторонний треугольник обладает следующими свойствами: а) сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки треугольника на его стороны, равна его высоте; б) сумма отрезков прямых, параллельных сторонам треугольника и проведенных через любую точку внутри треугольника, равна стороне треугольника. Эти свойства равностороннего треугольника используются для определения состава тройного сплава.

Если принять высоту треугольника за 100% весового количества сплава, то величина перпендикуляра, опущенного из точки, соответствующей данному сплаву, на сторону, противолежащую какому-либо компоненту, будет выражать процентное количество этого компонента (*метод Гиббса*).

Если за 100% весового количества того или иного тройного сплава принять одну из сторон треугольника, то полагая, что составы, отвечающие чистым компонентам, соответствуют вершинам треугольника, весовые

проценты будут определяться отрезками линий, параллельных сторонам треугольника и противолежащих данным компонентам (*метод Розебома*).

Важнейшими свойствами концентрационного треугольника являются следующие.

1. Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам.
2. Точки, лежащие на сторонах треугольника, изображают состав двухкомпонентных сплавов.
3. Точки, лежащие внутри треугольника, изображают состав трехкомпонентных сплавов.
4. Точки, лежащие на прямой, параллельной стороне треугольника, изображают сплавы с постоянным содержанием компонента, противолежащего данной стороне.
5. Точки, лежащие на прямой, выходящей из вершины треугольника, изображают сплавы с постоянным соотношением содержания компонентов, изображаемых двумя другими вершинами.

Проводя различные сечения пространственной диаграммы и откладывая их изображения на плоскость концентрационного треугольника, проводят анализ фазового состояния трехкомпонентных систем.

Изотермическими разрезами диаграммы состояния называют изображения диаграмм в сечении плоскостью, параллельной плоскости концентрационного треугольника.

Политермическими разрезами называют изображения диаграмм в сечении плоскостью, перпендикулярной к плоскости концентрационного треугольника.

Для полного представления о диаграмме состояния трехкомпонентной системы необходимо построить несколько изотермических и несколько политермических разрезов, количество которых зависит от степени сложности исследуемой системы.

ГЛАВА 10

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Мы привыкли подразделять агрегатные состояния веществ на три вида: твердое, жидкое и газообразное состояние. Однако это не вполне верно. В частности, некоторые органические материалы переходят из твердого состояния в жидкое, испытывая ряд переходов, включающих образование новой фазы, которую называют жидкокристаллическим состоянием (*жидким кристаллом* — ЖК).

Изучение и применение ЖК представляет один из стремительно развивающихся разделов современной науки. Однако, к сожалению, он не описан в учебниках и учебных пособиях по физической химии, хотя установление закономерностей связи между мезогенными свойствами веществ и их молекулярными характеристиками является чисто физико-химической задачей.

Отсутствие представлений о физико-химических свойствах этих мезофазных образований несомненно ограничивает круг интересов будущих специалистов. Поэтому в раздел фазовых превращений введено изучение жидкокристаллического состояния, которому уделено несколько большее внимание по сравнению с другими фазовыми состояниями.

Впервые образование новой необычной фазы было замечено австрийским ботаником Рейнитцером в 1888 г., когда он определял свойства полученного им нового органического вещества — холестерилбензоата. Измеряя температуру плавления, он заметил, что вещество плавится в две стадии: сначала образуется мутный расплав, а дальнейшее повышение температуры превращает этот расплав в прозрачную жидкость. Решив, что это смесь двух веществ, Рейнитцер отправил свое вещество немецкому физику-кристаллографу Леману. Исследуя оптические свойства присланного ему вещества, Леман обнаружил, что это совершенно чистое вещество, но оно при нагревании переходит из кристаллической фазы в жидкую через промежуточную форму с анизотропными оптическими свойствами. Интервал этого перехода был достаточно велик и составил 34 °С.

Вскоре оказалось, что холестерилбензоат не уникальное вещество. Было найдено еще много таких же веществ. Леман предложил дать им название жидкие кристаллы, а саму анизотропную фазу назвать мезофазой (от греческого слова «мезос» — промежуточный).

Долгое время жидкие кристаллы (ЖК) оставались экзотическими объектами исследований физиков и химиков, но в 1963 г. ситуация резко изменилась. В США был запатентован метод регистрации ИК- и СВЧ-излучений с помощью тонкой пленки жидкого кристалла, который изменял цвет с нагреванием. Этот метод позволил организовать производство надежных и экономичных цифровых и буквенных индикаторов, основанных на том, что тонкий слой жидкого кристалла помещается в соответствующую плоскую ячейку с прозрачными электродами.

Под влиянием электрического поля, подаваемого на электроды, ЖК изменяет свой цвет и тем самым вызывает индикацию. С этих пор ЖК находят

все новые и зачастую неожиданные практические применения, например в газожидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы; в качестве среды для радиоспектроскопии для изучения кинетики и механизма некоторых реакций, протекающих в мезоморфной среде в качестве модуляторов излучения и др. В последнее время установлено, что ЖК имеют большое значение для решения фундаментальных проблем в биологии.

Центральной проблемой химии ЖК является установление связи между характеристиками молекул и мезофазных свойств веществ. Эту связь пытаются установить, проводя термодинамические исследования, а также изучая ЖК методами молекулярной статистики.

Классификация ЖК. По своим общим свойствам ЖК можно разделить на две большие группы: 1) *термотропные* ЖК, образующиеся в результате нагревания твердого вещества и существующие в определенном интервале температур и давлений; 2) *лиотропные* ЖК, которые представляют собой двух- или многокомпонентные системы, образующиеся в смесях стержневидных молекул данного вещества и воды (или других полярных растворителей). Эти стержневидные молекулы имеют на одном конце полярную группу (которая даже может диссоциировать), а бóльшая часть стержня представляет собой гибкую гидрофобную углеводородную цепь. Такие вещества называются *амфифилами* («амфи» — по гречески означает «с двух концов», «с двух сторон» или двух типов, «филос» — любящий, благорасположенный). Примером амфифилов могут служить фосфолипиды.

Амфифильные молекулы, как правило, плохо растворяются в воде, склонны образовывать агрегаты таким образом, что их полярные группы на границе раздела фаз получают направление в сторону воды. При низких температурах смешение жидкого амфифила с водой приводит к расслоению системы на две фазы — жидкий амфифил с небольшими количествами растворенной в нем воды и вода с амфифилом.

Одним из вариантов амфифилов со сложной структурой может служить система мыло – вода. Здесь имеется алифатический анион $CH_3-(CH_2)_{n-2}-CO_2^-$ (где n имеет величину $\sim 12-20$) и положительный ион Na^+, K^+, NH_4^+ и др. Полярная группа CO_2^- стремится к тесному контакту с молекулами воды, тогда как неполярная группа (амфифильная цепь) избегает контакта с водой. Это явление типично для амфифилов. Характерные схемы пространственного расположения амфифилов приведены на рис. 10.1.

Термотропные жидкие кристаллы (ТЖК) разделяются на три больших класса.

1. *Нематические жидкие кристаллы* (НЖК). Эти кристаллы не имеют слоистой структуры; их молекулы скользят непрерывно в направлении своих длинных осей, вращаясь вокруг них, но при этом сохраняют ориентационный порядок: длинные оси направлены вдоль одного преимущественного направления. В расположении центров тяжести НЖК отсутствует дальний порядок, они ведут себя подобно обычным жидкостям (например, вязкость и текучесть НЖК сравнимы с таковыми в обычных жидкостях).

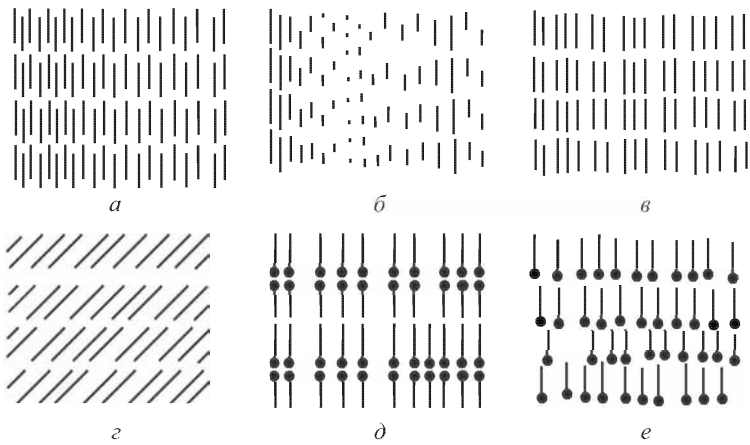


Рис. 10.1. Структура различных форм жидких кристаллов: *а* — нематическая: *б* — холестерическая; *в* — смектическая; *г* — скошенная смектическая; *д* — смектическая с двойными связями: *е* — смектическая с полярным порядком

Нематические фазы встречаются только у таких молекул, у которых правая и левая формы неразличимы, т. е. у тождественных своему зеркальному изображению молекул (ахиральность).

2. *Смектические жидкие кристаллы* (СЖК) имеют слоистую структуру. Слои могут перемещаться относительно друг друга. Толщина смектического слоя определяется длиной молекул (преимущественно длиной парафинового хвоста, который может плавиться, определяя способность к перемещению слоев относительно друг друга). Однако вязкость смектиков значительно выше, чем нематиков, и плотность по нормали к поверхности слоя может сильно меняться. Если молекулы слоя направлены перпендикулярно к плоскости слоя, то эти кристаллы относят к типу A. Если они образуют некоторый угол к плоскости слоя, то их относят к типу B, C и т. д. Если какое-либо вещество может существовать во всех трех фазах, то последовательность их появления при возрастании температуры такова: твердая фаза $\rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$. Типичным является терефтал-*бис*-(n-бутиланилин) (ТББА).

3. *Холестерические жидкие кристаллы* (Ch) образуются в основном соединениями холестерина и других стероидов. Это, в принципе, нематические ЖК, но их длинные оси повернуты относительно друг друга так, что образуют спирали, очень чувствительные к изменению температуры вследствие чрезвычайно малой энергии образования этой структуры (порядка 0,01 Дж/моль). Если шаг спирали совпадает с длиной волны падающего света, то в видимой области спектра возникает сильное брегговское отражение.

Холестерики обычно ярко окрашены; малейшее изменение температуры (до тысячных долей градуса) приводит к изменению шага спирали и изменению окраски ЖК.

Во всех приведенных типах ЖК характерным является ориентация дипольных молекул в определенном направлении, которое определяется единичным вектором $\mathbf{n}$, называемым «директором».

В последнее время открыты так называемые колончатые фазы, которые образуются только дискообразными молекулами, расположенными слоями друг на друге в виде многослойных колонн, с параллельными оптическими осями (рис. 10.2). Часто их называют «жидкими нитями», вдоль которых

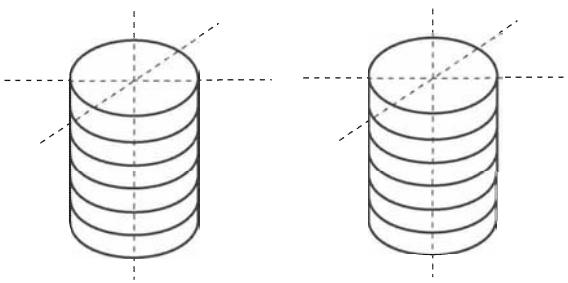


Рис. 10.2. Структурная схема колончатых ЖК

молекулы обладают трансляционными степенями свободы. Этот класс соединений был предсказан Ландау, а открыт лишь в 1977 г. Чандрасекаром.

10.1. Наиболее общие свойства ЖК

У ЖК необычные оптические свойства. Нематики и смектики класса A — оптически одноосные кристаллы. Холестерики вследствие периодического строения дают в видимой области спектра брегговское отражение. Поскольку в нематиках и холестериках носителями свойств является жидкая фаза, то под влиянием внешнего воздействия она легко деформируется. Поскольку шаг спирали в холестериках очень чувствителен к температуре, то, следовательно, и брегговское отражение будет резко меняться с температурой, что приведет к изменению цвета вещества.

Эти явления широко используются например, для нахождения горячих точек в микроцепях, локализации переломов и опухолей у человека, визуализации изображения в инфракрасных лучах и др. Кроме того шаг спирали чувствителен также и к изменению давления, химического состава, магнитного и электрического полей.

В связи с этим исследование свойств ЖК проводят в направлении изучения термодинамических характеристик мезоморфных фазовых превращений для предварительной оценки природы межмолекулярных взаимодействий и механизма переходов, а также с целью поиска веществ с заданными свойствами.

Рассмотрим ***объемные свойства ЖК***. Индивидуальные ЖК вдали от температуры фазовых переходов, как правило, уменьшают свою плотность

линейно (или, во всяком случае, плавно) с увеличением температуры, но при фазовом переходе резко изменяют свою плотность. Например, при плавлении твердых кристаллов плотность меняется в ~ 30 раз. Это позволяет отнести фазовые переходы ЖК к фазовым переходам первого рода. В то же время в мезофазных системах очень распространены так называемые предпереходные явления, выражающиеся в аномальных температурных зависимостях в окрестности фазовых переходов, коэффициентов термического расширения, сжатия, интенсивности рассеяния света, эффекта Керра и др. Эти явления, как известно, относятся к переходам второго рода.

Таким образом, одновременное проявление признаков фазовых переходов разного рода свидетельствует о сложности интерпретации мезоморфных превращений.

Не вдаваясь в тонкие детали предпереходных явлений, следует отметить, что у всех ЖК в области мезоморфных фазовых превращений наблюдаются скачки плотности. При этом, как правило, увеличение длины цепи закономерно изменяет скачок плотности, который для четных членов ряда больше, чем для нечетных. Очевидно, это связано с тем, что у гомологов с четным числом углеродных атомов структура более упорядочена, чем у гомологов с нечетным числом.

Изменение давления в области фазового перехода ведет к резкому изменению плотности и температуры фазового превращения. Теоретически возможная плотность и наблюдаемая на практике фазовая диаграмма представлена на рис. 10.3.

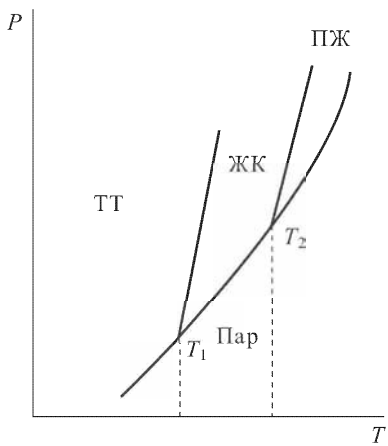


Рис. 10.3. Фазовая диаграмма ЖК

В простейшем виде такого рода фазовые диаграммы могут иметь по крайней мере две тройные точки T_1 и T_2. Пограничные кривые этих превращений можно трактовать как полиморфные превращения и описывать привычными термодинамическими соотношениями.

При наличии нескольких мезофаз возможны как положительные, так и отрицательные значения ΔV в зависимости от плотности низкотемпературной и высокотемпературной фаз. В связи с этим наклон dT/dP может быть больше и меньше нуля.

Измерение теплот фазовых превращений также показывает зависимость от номера гомологов. Для первых гомологов, например, n-алкоксиазоксибензола теплота перехода для четных гомологов больше, чем для нечетных. Но в зависимости от строения молекулы и характера их упорядоченности в ЖК теплота в отдельных фазовых переходах может меняться в широких пределах. Особенно большую величину имеет теплота, необходимая для разрушения кристаллической решетки (от 12 до 80 кДж/моль).

Предельно малые значения имеет теплота превращения смектической фазы C в смектическую фазу A (от 0,1 до 0,6 кДж/моль). Поскольку теплота фазового превращения связана с преодолением межмолекулярных сил взаимодействия, то в случае если эти силы представлены поляризованными и постоянными диполями, расположенными по концам молекул, они будут одинаковыми для всех гомологов, поэтому удлинение алкильной цепи дает незначительный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия, а значит и в теплоту фазового превращения.

Замечено, что с увеличением числа углеродных атомов в пределах одного гомологического ряда температура фазового превращения $T_{\text{ФП}}$ уменьшается (так, для гомологов с $n_C = 18$, $T_{\text{ФП}}$ на $6,5\,^\circ$ ниже, чем для гомологов с $n_C = 12$), что, очевидно, можно объяснить тем, что увеличение энтропии преобладает над увеличением энтальпии фазового перехода, поскольку температура фазового перехода из второго закона термодинамики может быть определена как $T_{\text{ФП}} = \Delta H/\Delta S$. Следует заметить, что в пределах одного гомологического ряда энтропия перехода ΔS_{NJ} (переход нематика в изотропную жидкость) зависит от числа атомов углерода в цепи, скачкообразно повышаясь для членов с нечетным числом атомов углерода (рис. 10.4). Однако с ростом числа атомов углерода n_C наблюдается сглаживание такого рода осцилляций. Попытки установить какие-либо соотношения термодинамических характеристик со структурой молекул ЖК пока являются не более чем эмпирическими корреляциями. Очевидно, это является следствием того, что пока еще не установлены связи между энергией и энтропией упорядоченного состояния атомов в молекуле.

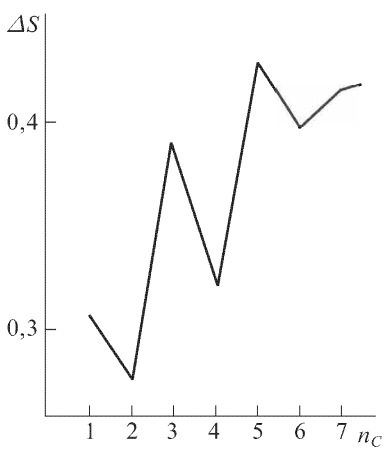


Рис. 10.4. Энтропия перехода нематика в изотропную фазу в зависимости от числа атомов С в молекуле

Особенно интересны исследования теплоемкости фазовых переходов. Поскольку теплоемкость на пограничной кривой фазового превращения является следствием переходов, как первого, так и второго рода, то зависимость теплоемкости от температуры содержит сингулярную (особую) область, характеризуемую резким скачком теплоемкости (рис. 10.5).

Этот скачок реализуется с предпереходными явлениями, которые для подавляющего большинства ЖК неизвестны. Существующие теории жидкокристаллического состояния Ландау и Де-Жена не объясняют особенности теплоемкости такого рода. Очевидно, что при низких температурах (до температур фазового превращения) происходит переход типа ориентационного разупорядочения, а затем при достижении некоторой «критической» температуры (имеется в виду такая температура, при которой прекращаются

предпереходные процессы) происходит скачкообразное изменение энергии системы, т. е. процесс завершается фазовым переходом первого рода.

По всей вероятности предпереходная область может рассматриваться как фазовый переход второго рода, так как в этом интервале температур энергия ЖК меняется непрерывно, а не скачкообразно, что характерно для переходов первого рода. Принято считать, что фазовые переходы ЖК примерно на 0,9 относятся к переходам второго рода и только на 0,1 — к переходам первого рода.

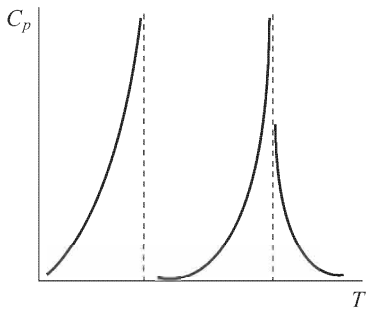


Рис. 10.5. Зависимость теплоемкости от температуры в области фазового перехода

Теплоемкость мезофазы и температура фазового превращения из мезофазы в изотропную жидкость являются наиболее чувствительными характеристиками, резко реагирующими на наличие различных примесей в системе. Конечно, наличие примесей также существенно изменяет и другие физико-химические свойства ЖК (вязкость, диэлектрическую проницаемость, светорассеяние и др.), но поскольку термодинамические исследования наиболее доступны, рассмотрим самые изученные бинарные системы, которые можно подразделить на два класса: *системы мезоген – мезоген* (т. е. два мезоморфных вещества) и *системы мезоген – немезоген* (жидкокристаллическое вещество в немезоморфном компоненте).

Основное различие между этими системами состоит в том, что системы мезоген – мезоген образуют мезофазу, как правило, во всей области составов, а системы мезоген – немезоген — только в определенном интервале концентраций немезогена.

Фазовая диаграмма системы мезоген – мезоген практически не отличается от фазовой диаграммы полностью растворимых друг в друге немезогенных веществ. В то время как системы мезоген – немезоген имеют очень широкую палитру видов фазовых диаграмм. Наиболее простая из них напоминает диаграмму плавкости с простой эвтектикой. В качестве примера на рис. 10.6 приведена диаграмма для смеси n-фенилиден-n-анисовый эфир (компонент A) и ди-n-метоксифенилтерефталат (компонент B).

В системах мезоген – немезоген последний часто оказывается летучей жидкостью, давление паров которой можно изучить с высокой точностью, что позволяет определять коэффициенты активности компонентов системы. Поэтому такие смеси являются очень удобным экспериментальным объектом для проверки теоретических представлений и статистического анализа представлений.

Для большей части систем фазовые диаграммы значительно более сложны. Это обусловлено существованием гетерофазных областей. Например, на фазовой диаграмме 4, 4′-ди-n-алкоксиазоксибензола (компонент A)

и n-ксилола (компонент B) (рис. 10.7) наблюдается область существования нематика N и изотропной жидкости, разделенной гетерогенной областью (N+J), а также фазовые поля (C+N) и (C+J).

Во многих случаях линии фазовых равновесий (пограничные кривые)

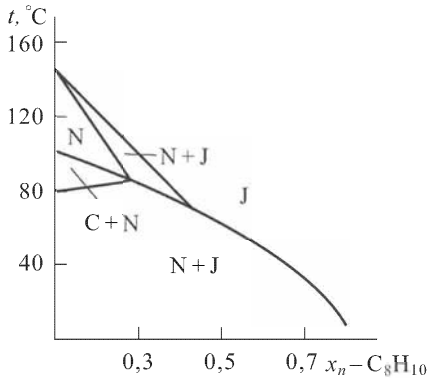


Рис. 10.6. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы мезоген – мезоген

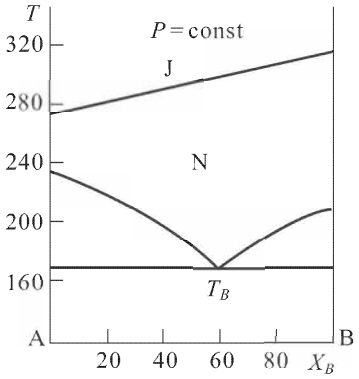


Рис. 10.7. Фазовая диаграмма системы мезоген – немезоген

с участием нематика являются прямыми, что обычно связывают с отсутствием сильных межмолекулярных взаимодействий и близостью жидкокристаллического раствора к идеальному состоянию (по закону Рауля $p_i = p_i^0 x_i$). В этих случаях фазовые пограничные кривые обычно представляют наклонами фазовых переходов $C+N \rightarrow \beta^C$; $N \rightarrow N + J(\beta^N)$ и $N+J \rightarrow J(\beta^J)$, которые являются основными экспериментальными характеристиками, поэтому числовые значения β^N и β^J приводятся в справочной литературе.

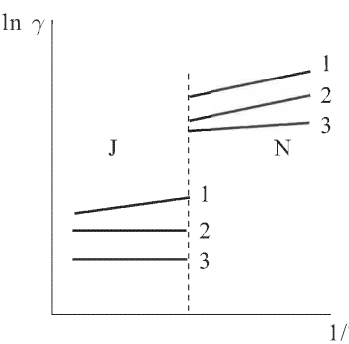


Рис. 10.8. Зависимость логарифма активности немезогена от обратной температуры

Анализируя свойства растворов мезоген – немезоген, можно сделать некоторые обобщения.

1. Добавление немезогена, как правило, приводит к снижению температурного интервала существования ЖК.

2. Если добавленные немезогены имеют одинаковый мольный объем, но разную структуру, то значения dT/dx тем больше, чем сильнее глобулярность (сферичность) молекул немезогенов.

3. Величина dT/dx тем выше, чем больше число атомов углерода в алкильной цепи мезогена. Для всех изученных систем в точке фазового перехода коэффициент активности γ немезогена изменяется скачкообразно (рис. 10.8).

10.2. Лиотропные жидкокристаллические системы

Лиотропные жидкие кристаллы могут существовать только в среде растворителя. Здесь структурными единицами, в отличие от термотропных ЖК являются не одинаковые молекулы, а *мицеллы* — сложные ассоциаты. Лиотропные ЖК, представляющие собой концентрированные растворы молекул-стержней, обладают теми же свойствами, что и термотропные ЖК. Но поскольку лиотропные ЖК распределены в растворителе, то их изучают, преимущественно используя поляризационную микроскопию и рентгеноструктурный анализ. Основной целью этих исследований является исследование характера молекулярной упорядоченности и выявление структуры мезофазы. Степень ориентационного порядка в ЖК принято определять с помощью параметра S, впервые введенного Цветковым. Этот параметр называют *параметром порядка* и определяют по формуле

$$S = 0,5(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1), \tag{10.1}$$

где $\langle\theta\rangle$ — среднестатистическая величина угла между директором $\mathbf{n}$ и длинной осью молекулы. При идеальной параллельной ориентации $S = 1$, а при беспорядочной ориентации, т. е. в изотропном растворе $S = 0$. В нематической фазе параметр S может принимать значения $0 < S < 1$, зависящие от температуры и концентрации ЖК.

Зависимость параметра S от температуры, плотности, геометрических размеров молекул и величины взаимодействия между ними можно оценить с помощью приближенной теории самосогласованного молекулярного поля, развитой Майером и Заупе. Основным положением этой теории является то, что в нематическом состоянии жидкокристаллические молекулы создают анизотропный нематический потенциал, под действием которого любая молекула ориентируется так, чтобы ее энергия была минимальной. Энергия отдельной молекулы в ЖК по Майеру и Заупе определяется в виде

$$E = US, \tag{10.2}$$

где U — некоторая постоянная взаимодействия, зависящая от плотности, геометрии молекул и сил между ними. Поскольку угол θ определяется как среднестатистический, то его записывают через определение среднего

$$\langle\cos^2\Theta\rangle = \frac{\int \cos^2\Theta f(\Omega)d\Omega}{\int f(\Omega)d\Omega}, \tag{10.3}$$

где телесный угол $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ вокруг направления а θ и φ — полярные углы в прямоугольной системе координат x, y, z; $f(\Omega)$ — функция распределения, определяемая больцмановским фактором

$$f \sim \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{в}}T}\right). \tag{10.4}$$

Тогда

$$f(\Omega) = \frac{\exp(m\cos^2\Theta)}{\int \exp(m\cos^2\Theta)d\Omega}, \tag{10.5}$$

где $m = 3U/2k_{\text{B}}T$ (множитель 3 появился в результате учета трех степеней свободы поступательного движения молекулы). Теперь S можно найти из уравнения

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{\int \cos^2\Theta \exp(m\cos^2\Theta)d\Omega}{\exp(m\cos^2\Theta)d\Omega}. \tag{10.6}$$

Подставляя вместо S его величину из $m = 3U/2k_{\text{B}}T$ и введя $x = \cos\theta$, получим

$$\frac{3}{2}\frac{k_{\text{B}}T}{U}m = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{\int x^2\exp(mx^2)d\Omega}{\int \exp(mx^2)d\Omega}. \tag{10.7}$$

Обозначив правую часть уравнения (10.7) через $\frac{3}{2}\frac{\partial \ln Z}{\partial m}$ (где $Z(m) = \int \exp(mx^2)dx$), окончательно получим

$$\frac{2}{3}\frac{k_{\text{B}}T}{U}m = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{\partial \ln Z}{\partial m}. \tag{10.8}$$

При $m \ll 1$

$$Z(m) = 1 + \frac{m}{3} + \frac{m^2}{10}. \tag{10.9}$$

При $m \gg 1$

$$Z(m) = \frac{\exp m}{m}. \tag{10.10}$$

Графическое выражение функции (10.8) позволяет раздельно определить две величины: $\frac{k_{\text{B}}T}{U}$ и S. Для нематиков при переходе их в изотропную жидкость $\frac{k_{\text{B}}T}{U} \approx 0,22$, а $S = 0,43$. Ясно, конечно, что с ростом концентрации молекул ЖК в растворе растут и U, и параметр S. При концентрации нематика ниже критической, определяемой равенством $\frac{k_{\text{B}}T}{U} \approx 0,22$, анизотропная нематическая фаза не существует, раствор не имеет ориентационного порядка и является изотропным. Таким образом, можно сказать, что при понижении температуры из раствора выпадает концентрированная фаза лиотропного нематического ЖК. Эта нематическая фаза может находиться в равновесии с изотропным раствором.

Приближенная теория Майера – Заупе может служить основой статистической термодинамики жидкокристаллического состояния для определения количественной связи между макроскопическими свойствами и индивидуальными характеристиками составляющих систему частиц. Она позволяет установить причину дальнего ориентационного упорядочения и предсказать число и тип термодинамически устойчивых модификаций системы. Теория Майера – Заупе впоследствии неоднократно модифицировалась, однако ее нельзя считать завершенной. Это в значительной степени обусловлено трудностями адекватного учета сил межчастичного взаимодействия.

10.3. Электрические свойства ЖК

Из многих интересных особенностей ЖК, связанных с их реологией, магнитоакустическими, оптическими и другими свойствами рассмотрим лишь некоторые электрические свойства, во многом определяющие характеристики электрооптических устройств.

Проводимость. В соответствии с оптической анизотропией, вызванной анизотропией электронной поляризуемости, следует ожидать появления анизотропии подвижности носителей заряда, если таковыми являются электроны. Но оказывается, что для понимания механизма объемной проводимости ЖК необходимо рассматривать ряд побочных явлений, связанных с электрохимическими реакциями, возникающими на электродах, появлением микроскопических объемных зарядов под влиянием поля электродов и внешнего электрического поля, конвекционных и диффузионных токов. Замечено, что в постоянных и низкочастотных электрических полях ориентация молекул нематической фазы совпадает с направлением наибольшей проводимости. Молекулы смектической фазы A в постоянном поле ориентируются перпендикулярно силовым линиям поля, что указывает на отрицательный знак анизотропии проводимости.

Для некоторых веществ анизотропия удельной электропроводности изменяет свой знак. Так, для n-октилоксибензойной кислоты она проходит через нуль при температуре 146 °С, что связано со структурными особенностями мезофазы. Текстурные наблюдения показывают, что при этой температуре происходит переход нематической фазы в смектическую. Как правило, у нематиков увеличение длины алкильной цепи изменяет положительную анизотропию проводимости на отрицательную, что обычно связывают с возрастанием тенденции к образованию молекулярных комплексов. Этому способствует усиление межмолекулярного взаимодействия вследствие увеличения поляризуемости молекул. В области фазового перехода практически всегда наблюдается скачок проводимости. Это явление часто связывают с анизотропией магнитной восприимчивости и электронной поляризуемости. Величины изменения магнитной восприимчивости и электронной поляризуемости тесным образом связаны с молекулярными свойствами ЖК, изучение которых открывает дальнейшую перспективу для применения жидкокристаллических веществ.

Завершая этот раздел, отметим, что «живые» объекты отличаются от «неживых» способностью к обмену веществ, размножению, росту и др. Все формы жизни так или иначе связаны с деятельностью живой клетки, многие структурные звенья которой похожи на структуру жидких кристаллов. Таким образом, установление закономерностей поведения ЖК открывает новые перспективы познания живого организма.

ГЛАВА 11

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

11.1. Некоторые особые свойства поверхности раздела фаз

Из курса физики известно, что на поверхности раздела фаз действует так называемое поверхностное натяжение — сила, стремящаяся сократить до возможного минимума площадь поверхности жидкости.

Чем обусловлено поверхностное натяжение? Для ответа на этот вопрос рассмотрим схему поверхностного слоя жидкости на ее границе с паром.

Как известно, силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости больше, чем в насыщенном паре этой жидкости. Рассмотрим молекулу, находящуюся внутри объема жидкости (*А* на рис. 11.1). Очевидно, что на эту молекулу действуют силы притяжения со стороны других молекул, непосредственно соприкасающихся с рассматриваемой молекулой *А*. Поскольку эти молекулы окружают молекулу *А* со всех сторон, то, естественно, равнодействующая всех межмолекулярных сил, действующих на молекулу *А*, равна нулю. Совершенно иное положение у молекулы *Б*, находящейся на границе раздела фаз. В этом случае на молекулу *Б* действуют силы молекулярного притяжения со стороны молекул жидкости, расположенных с боков и снизу от молекулы *Б*, а сверху на молекулу *Б* действуют силы притяжения со стороны молекул, находящихся в паровой фазе над поверхностью жидкости. Поскольку плотность пара значительно меньше плотности жидкости (всюду вдали от критической точки, где эти плотности сравниваются между собой), то и расстояния между молекулами в паровой фазе значительно больше, чем между молекулами в жидкой фазе. Отсюда очевидно, что силы притяжения, действующие на молекулу *Б* со стороны молекул паровой фазы, значительно меньше, чем силы притяжения со стороны молекул жидкой фазы. Следовательно, равнодействующая межмолекулярных сил, действующих на молекулу *Б*, не равна нулю. Понятно, что эта равнодействующая сила направлена внутрь жидкости по нормали к поверхности. Очевидно, что в таком же положении, как и молекула *Б*, находятся все молекулы, расположенные на поверхности жидкости,

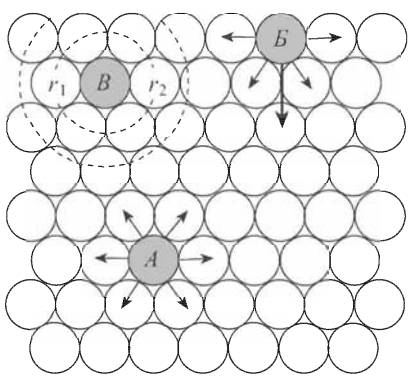


Рис. 11.1. Схема возникновения поверхностных сил

и, следовательно, поверхностный слой оказывает давление на весь объем жидкости. Это давление называется *внутренним давлением*.

Внутреннее давление жидкостей весьма велико. Расчеты показывают, что, например, для воды при атмосферном давлении и при $T = 100\,^{\circ}C$ внутреннее давление составляет примерно $5,68 \cdot 10^8$ Па. Следует подчеркнуть, что непосредственно измерить внутреннее давление невозможно: если мы опустим в жидкость какой-либо прибор, то на границе с прибором образуется поверхностный слой жидкости, «изолирующий» от нас внутреннее давление.

Давление на внутренние слои жидкости оказывает не только внешний слой молекул, но и слои, лежащие непосредственно под ним. В самом деле, например, на молекулу B, расположенную во втором (от поверхности жидкости) слое, снизу и с боков действуют силы притяжения многих слоев жидкости, а сверху — только одного слоя жидкости и молекул паровой фазы. Отсюда очевидно, что равнодействующая межмолекулярных сил, действующих на молекулу B также не равна нулю, и, следовательно, второй слой молекул также оказывает давление на внутренние слои жидкости. Но сила, действующая на молекулу B, значительно меньше силы, действующей на молекулу $Б$ — это объясняется тем, что межмолекулярные силы притяжения быстро убывают с расстоянием, и поэтому наиболее сильно с данной молекулой взаимодействуют те молекулы, которые расположены вблизи нее; молекулы, расположенные дальше, взаимодействуют с нашей молекулой слабее. А поскольку молекула B окружена одним слоем молекул со всех сторон, в том числе и сверху (сфера радиуса r_1 на рис. 11.1), то очевидно, что равнодействующая сила, действующая на молекулу B, будет определяться притяжением со стороны молекул, расположенных вне сферы r_1, и, следовательно, будет меньше равнодействующей сил, приложенных к молекуле $Б$.

Аналогичные рассуждения можно провести и для третьего, четвертого и т. д. мономолекулярных слоев. Чем дальше от поверхности расположена молекула жидкости, тем меньше равнодействующая сил, действующих на эту молекулу. При этом уже на расстояниях в несколько молекулярных слоев от поверхности равнодействующая сил становится практически равной нулю.

Тот слой жидкости на границе с ее паром, в котором равнодействующие сил, действующих на молекулы, отличны от нуля, называется *поверхностным слоем*.

Следует подчеркнуть, что чем выше плотность паровой фазы, тем большее число молекул паровой фазы находится вблизи поверхности жидкости, и тем сильнее взаимодействие молекул жидкой фазы с молекулами паровой фазы. Следовательно, тем меньше равнодействующая сил, приложенных к молекуле поверхностного слоя. Таким образом, чем ближе к критической точке, тем меньше значения сил, действующих на жидкость на границе раздела ее с паром (т. е. меньше поверхностное натяжение жидкости).

Понятно, что поскольку на молекулы, находящиеся в поверхностном слое, действуют силы, направленные внутрь жидкости, то для того, чтобы

вывести какую-либо молекулу из глубинных слоев жидкости на поверхность, нужно затратить определенную работу против этих сил. Отсюда ясно, что молекулы, находящиеся в поверхностном слое, обладают по сравнению с молекулами внутри жидкости, дополнительной энергией, равной работе вывода молекул в поверхностный слой. Таким образом, поверхностный слой обладает по сравнению с остальным объемом жидкости избыточной внутренней энергией; она называется *поверхностной энергией*.

В соответствии с вышеизложенным очевидно, что энергия отдельных мономолекулярных слоев тем выше, чем ближе этот мономолекулярный слой к поверхности жидкости. Тем самым внутри поверхностного слоя внутренняя энергия жидкости меняется по высоте от значения внутренней энергии жидкости в объеме до значения на поверхности жидкости во внешнем мономолекулярном слое. Однако поскольку поверхностный слой очень тонок (он имеет толщину порядка нескольких мономолекулярных слоев), то практически можно считать энергию поверхностного слоя постоянной по всей толщине слоя. Более того, поскольку объем поверхностного слоя обычно ничтожно мал по сравнению со всем объемом жидкости, то можно условно считать, что поверхностный слой имеет нулевую толщину, и что те особые свойства, о которых идет речь (избыточная энергия и т. п.), проявляются только на поверхности жидкости, толщина которой равна нулю.

Поверхностное натяжение. Важнейшей характеристикой поверхностного слоя является поверхностное натяжение. Что представляет собой поверхностное натяжение и как оно проявляется?

Нетрудно показать, что поскольку поверхностный слой обладает избыточной энергией, то поверхность жидкости всегда будет стремиться по возможности сократиться.

Выше отмечено, что поверхностный слой обладает дополнительной (поверхностной) энергией. Поскольку энергия является экстенсивной величиной, то очевидно, что и поверхностная энергия пропорциональна величине поверхности жидкости. Это и понятно — чем больше площадь поверхности, тем большее число молекул нужно вывести из глубинных слоев жидкости для того, чтобы заполнить эту поверхность, и, следовательно, тем большую работу нужно затратить против сил внутреннего давления. Таким образом, растяжение жидкости приводит к переносу молекул из объема на поверхность. При комнатной температуре коэффициент диффузии большинства жидкостей равен примерно 10^{-5} см^2/с. Если считать, что поверхностный слой имеет толщину 10^{-6} см, то время взаимного обмена между молекулами поверхностного слоя и объема составляет величину порядка 10^{-6} с. Таким образом, поверхностный слой находится в постоянном турбулентном движении. А поскольку жидкость равновесна со своим паром, то существует также двухсторонний сбалансированный переход молекул из газообразной фазы на поверхность (конденсация) и обратно (испарение). На основании кинетической теории газов число молекул, соударяющихся с 1 см^2 поверхности, составляет около $1,2 \cdot 10^{22}$ молекул/см^2 $\cdot$ с. При равновесии число испарившихся и сконденсированных молекул равно, что дает возможность

расчета времени «жизни» молекулы в поверхностном слое. Оно составляет величину порядка нескольких долей микросекунды.

К этому же вопросу можно подойти и с точки зрения термодинамики.

11.2. Гиббсовская термодинамика поверхности

Термодинамическая теория поверхностных явлений была создана Гиббсом в 1878 г., и до сих пор ни одна из современных трактовок теории капиллярности не может конкурировать с методом Гиббса по полноте и глубине изложения. Метод Гиббса не связан с какими-либо предположениями о толщине и структуре межфазового слоя и представляется наиболее общим. Однако большая общность теории придает ей некоторую абстрактность и затрудняет восприятие. Поэтому здесь мы приведем метод изложения термодинамики Гиббса, пользуясь более понятным подходом.

Условия равновесия, выражающиеся в постоянстве температуры, давления и химического потенциала каждого компонента в каждой из соприкасающихся фаз, при необходимости учета реального поверхностного слоя на границе раздела двух фаз следует дополнить следующим образом.

Пусть двухфазная система, имеющая плоскую границу раздела с площадью поверхности Ω, помещена в сосуд прямоугольной формы. Если путем обратимого изотермического перемещения боковых стенок сосуда увеличить площадь границы раздела на $d\Omega$, то работу в этом процессе можно представить, как работу pdV, затраченную на изменение объема при перемещении стенок сосуда и избыточную работу, связанную с увеличением площади $\gamma d\Omega$.

Тогда полная работа, произведенная данной системой, будет равна

$$dW = pdV + \gamma d\Omega. \tag{11.1}$$

Если теперь сдвинуть верхнюю крышку сосуда так, чтобы систему вернуть к первоначальному объему, то работа в этом процессе будет равна $(-pdV)$. В конце этих двух процессов система будет иметь те же давление, состав и температуру, которые она имела первоначально. Единственным изменением, оставшимся после такого процесса, будет работа, совершенная системой при увеличении площади поверхности $\gamma d\Omega$. Следовательно, γ по своему физическому смыслу представляет собой работу, совершенную системой при единичном увеличении поверхности раздела двух фаз. Эту величину называют *поверхностным натяжением* или силой натяжения, действующей на единицу длины поверхности раздела фаз. Таким образом, если необходимо учесть работу, связанную с изменением площади поверхности, то первый и второй законы термодинамики для равновесной открытой системы следует записать в виде

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN_i, \tag{11.2}$$

где μ_i — химический потенциал i-го компонента в системе, содержащей

«k» веществ. Используя преобразование Лежандра, уравнение (11.2) можно выразить в форме

$$dF = -SdT - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN_i, \tag{11.3}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN_i. \tag{11.4}$$

Уравнения (11.3) и (11.4) являются фундаментальными *уравнениями Гиббса*, которые можно рассматривать как уравнения поверхностного натяжения γ для открытой системы. Величину поверхностного натяжения теперь можно определить как производную функции Гельмгольца или функции Гиббса по поверхности раздела контактирующих фаз Ω:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{T,V,N_i}, \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial \Omega}\right)_{T,P,N_i}. \tag{11.5}$$

Поскольку функции F и G являются функциями переменных соответственно V, N и Ω и p, N и Ω, то при изменении объема системы при сохранении температуры, состава и давления, например для функции Гельмгольца (F), получим по теореме Эйлера следующее выражение:

$$F = \sum \mu_i N_i - pV + \gamma\Omega. \tag{11.6}$$

Однако фундаментальное уравнение Гиббса (11.4) приводит к парадоксальной ситуации в случае равновесия системы, находящейся при постоянстве температуры, давления и неизменности соотношения компонентов системы. Другими словами, при $dp = 0$, $dT = 0$ и $dN = 0$ любой квазистатический процесс, сопровождающийся бесконечно малым изменением площади поверхности $d\Omega$, должен привести к тому, что $dG \neq 0$, что противоречит условию равновесия. Для того, чтобы оно соблюдалось (т. е. $dG = 0$), необходимо уравновесить силы поверхностного натяжения какой-то другой работой. Но прежде рассмотрим вклад поверхностного слоя в те или иные термодинамические величины.

11.3. Вклад межфазного слоя в термодинамические величины

Рассмотрим, например, массу однофазной жидкости при постоянстве температуры и занимающей некоторый объем V. Будем считать, что гидростатическое давление равно нулю, а диффузионный обмен между различными частями системы не происходит. Предположим также, что жидкость внезапно разделяется на две половины воздушным промежутком. Это приведет к тому, что молекулы на образовавшихся поверхностях раздела окажутся в несимметричных силовых полях (в объеме жидкости каждая молекула окружена своими соседями, поэтому силовые поля, действующие на

исследуемую молекулу, симметричны). Тогда в соответствии с изменением структуры силового поля в поверхностном слое его равнодействующая будет направлена по нормали к поверхности внутрь объема жидкой фазы, что должно привести к некоторому смещению положений равновесия поверхностных молекул. А это, в свою очередь, повлечет за собой изменение сил притяжения и отталкивания в поверхностном слое до некоторого нового равновесного состояния. Поскольку равнодействующая сила направлена внутрь объема жидкости, то поверхностные частицы под действием этой силы стремятся переместиться внутрь объема. Однако нижележащие слои жидкости препятствуют этому перемещению. Таким образом, поверхностный слой как бы находится в самонапряженном состоянии. В связи с этим потенциал Гиббса поверхностного слоя выше, чем для вещества внутри объема. Если между частями системы происходит диффузионный обмен, то частицы из поверхностного слоя будут диффундировать внутрь объема до тех пор, пока их химические потенциалы не выровняются. Таким образом, поверхность жидкости будет постоянно находиться в состоянии бурного перемешивания, так как диффузионный обмен происходит достаточно быстро, поэтому скорость обмена молекулами между слоями жидкости при автодиффузии также велика и составляет величину порядка 10^{17} молекул в секунду.

Увеличение температуры оказывает сильное влияние на интенсивность диффузионного обмена. Например, для воды при температуре замерзания коэффициент самодиффузии равен $D_{0\,^\circ\mathrm{C}} = 1,18 \cdot 10^{-5}$ см^{2}с$^{-1}$, а при температуре, близкой к температуре кипения, он увеличивается почти на порядок ($D_{80\,^\circ\mathrm{C}} = 7,62 \cdot 10^{-5}$ см^{2}с$^{-1}$). Однако несмотря на это скорость обмена в жидкой фазе все же значительно меньше скорости обмена молекулами в газообразном состоянии, находящихся на таком же расстоянии между собой. Отсюда напрашивается вывод, что поверхностный слой молекул представляет собой некоторый барьер, за пределы которого удается выйти лишь немногим молекулам жидкости.

Другими словами, число молекул, ударяющихся о поверхность со стороны жидкой фазы значительно превышает число молекул, вылетающих за ее пределы. Таким образом, число молекул на поверхности должно быть больше, чем в объеме. Если провести плоскость через центры поверхностных частиц и частиц в глубине объема жидкости, то молекулярная плотность в поверхностном слое окажется больше объемной.

Существующая неоднородность поверхностного слоя в различных его частях по нормали к поверхности вызывает различие в физических свойствах межфазного и объемного слоев, граница между которыми весьма неопределенна. Поэтому, если рассматривать межфазную границу, например, между жидкостью и ее паром (рис. 11.2), то по обе стороны видимой границы раздела в сторону обеих контактирующих фаз будут распространяться области неоднородности, как в числе частиц, так и в свойствах этих примыкающих друг к другу поверхностных фаз δ^α и δ^β, размеры которых неопределенны. Изображенные на рис. 11.2 плоскости являются скорее символическими и не отражают реального состояния приповерхностного

слоя. Чтобы оценить плотность состояний приповерхностных фаз, необходима система выбора границ, отделяющих переходный слой от объемных фаз. Для снятия произвола в выборе толщины поверхностного слоя Гиббс предложил весь объем, занимаемый двухфазной системой, разделить на две части V^α и V^β, включив в эти объемы и части переходной зоны δ^α и δ^β. Очевидно, что при этом выбор разделяющей поверхности $k' - k''$ становится совершенно произвольным. Тогда, например, число частиц i-го сорта можно выразить в виде

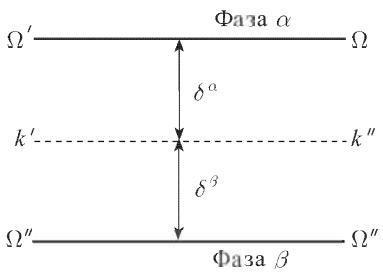


Рис. 11.2. Условная схема границы раздела двух контактирующих фаз

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s, \qquad (11.7)$$

где N_i^α, N_i^β — числа частиц в объемных фазах α и β соответственно, а N_i^s — некоторая добавка частиц в приповерхностных областях α^s и β^s, причем так, что

$$N_i^s = N_i(\alpha) + N_i(\beta). \qquad (11.8)$$

Из такой формы записи видно, что сдвиг разделяющей поверхности $k' - k''$ совершенно не скажется на численной величине N_i^s.

Для однокомпонентной системы разделяющую поверхность выбирают таким образом, чтобы N_i^s обращалось в нуль. Такую поверхность называют *эквимолекулярной поверхностью*. (В дальнейшем мы укажем и на другие способы размещения разделяющей поверхности).

Очевидно, что всякое экстенсивное свойство любой многофазной системы можно рассматривать аналогично разобранному выше примеру. Так, функцию Гельмгольца теперь можно записать в виде

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^s. \qquad (11.9)$$

Энтропию запишем в виде

$$S = S^\varepsilon + S^\beta + S^s. \qquad (11.10)$$

Запишем функцию Гельмгольца для объемных фаз α и β

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT - PdV^\alpha + \Sigma\mu_i^\alpha dN_i^\alpha, \qquad (11.11)$$

$$dF^\beta = -S^\beta dT - PdV^\beta + \Sigma\mu_i^\beta dN_i^\beta. \qquad (11.12)$$

Вычитая (11.11) и (11.12) из (11.3) и используя соотношения (11.7), (11.9) и (11.10), а также то, что при равновесии химический потенциал i-го компонента во всех фазах одинаков, получим следующее уравнение:

$$dF^s = dF - d(F^\alpha + F^\beta) = -S^s dT + \gamma d\Omega + \Sigma\mu_i dN_i^s, \qquad (11.13)$$

которое можно назвать *фундаментальным уравнением Гиббса* для межфазного слоя.

На практике удобно измерять изменение поверхностного натяжения при варьировании концентрации или активности компонентов системы. Поэтому от переменных Ω и N_i перейдем к переменным γ и μ_i, применяя к уравнению (11.13) преобразование Лежандра. Тогда

$$dF^s - d(\gamma\Omega + \sum \mu_i N_i^s) = -S^s dT - \Omega d\gamma - \sum N_i^s d\mu_i. \qquad (11.14)$$

Но поскольку выражение, стоящее в скобках уравнения (11.14), тождественно равно F^s(при V = const (см. (11.3) и (11.6)), то окончательно (11.14) предстанет в виде

$$S^s dT + \Omega d\gamma + \sum N_i^s d\mu_i = 0. \qquad (11.15)$$

Это уравнение называют *уравнением адсорбции Гиббса* в общей форме для плоского межфазного слоя.

Обычно вводят поверхностные плотности этих величин

$$\frac{N_i^s}{\Omega} = \Gamma_i, \qquad (11.16)$$

$$\frac{S^s}{\Omega} = \sigma. \qquad (11.17)$$

Тогда уравнение (11.15) запишется в более компактном виде

$$d\gamma + \sigma dT + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0. \qquad (11.18)$$

При постоянной температуре имеем формулу

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu = RT \sum \Gamma_i \ln a_i, \qquad (11.19)$$

также называемую *адсорбционной формулой Гиббса*. Здесь a_i — активность i-го компонента.

Если провести разделяющую поверхность таким образом, что избыток одного из компонентов равен нулю (обычно таким компонентом является компонент 1 — растворитель), то в этом случае (11.19) записывается так:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i^{(1)} d\mu_i. \qquad (11.20)$$

Для двухкомпонентной системы при постоянстве температуры уравнение (11.20) сводится к выражению

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2, \qquad (11.21)$$

поскольку по вышеприведенному условию разделяющую поверхность выбрали так, что $\Gamma_1 = 0$.

Из (11.21) поверхностный избыток вещества *2* может быть вычислен по уравнению

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} = -\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2}, \tag{11.22}$$

где a_2 — активность растворенного вещества. Если $d\gamma/da_2$ отрицательна, то $\Gamma_2^{(1)}$ имеет положительный знак и соответствует фактическому избытку растворенного вещества на поверхности раздела. Если же $d\gamma/da_2 > 0$, то $\Gamma_2^{(1)}$ обозначает дефицит растворенного вещества на данной поверхности

$$-d\gamma = RT\Gamma_i^{(1)} d\ln p_i, \tag{11.23}$$

где p_i — парциальное давление пара i-го компонента. Это уравнение позволяет определять поверхностные избытки измерением поверхностного натяжения при изменении давления пара i-го компонента над зеркалом жидкой смеси.

Отметим также, что поверхностный избыток $\Gamma_i^{(1)}$ и поверхностная концентрация c_i, хотя они и имеют одинаковую размерность (моль/см^2) — не одно и то же, поскольку поверхностный избыток характеризует изменение состава поверхностного слоя по сравнению с некоторым идеализированным раствором, в котором концентрации всех компонентов неизменны вплоть до разделяющей поверхности. В то время как поверхностная концентрация — это количество компонента сорта i, отнесенное к единице поверхности раздела Ω. И если поверхностная концентрация всегда положительна, то $\Gamma_i^{(1)}$ может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

Для случая бинарной смеси вода–органическое вещество практически весь поверхностный избыток локализован в пределах мономолекулярного слоя. В этом случае адсорбция Γ_i равна поверхностной концентрации c_i.

Процессы адсорбции в общем случае разделяют на две группы — физическую и химическую. Физическая адсорбция не сопровождается образованием химических связей. Наоборот, хемосорбированные частицы настолько прочно могут быть связаны с адсорбентом, что выступают как новые, не имеющие аналогов в объеме, поверхностные вещества. Уравнение адсорбции Гиббса (11.15) не зависит от типа адсорбции и связывает поверхностные избытки с концентрацией раствора в объеме адсорбата. Зависимость $\Gamma_i = \Gamma_i(c)$ при постоянной температуре часто называют *изотермой адсорбции Гиббса*, и она может быть получена из измерения поверхностного натяжения изучаемой системы, находящейся в жидком состоянии. Таким образом, адсорбционные уравнения Гиббса накладывают определенные ограничения на фазовые состояния исследуемых систем.

Выдающуюся роль в развитии учения о поверхностных явлениях сыграли исследования Ленгмюра. Наиболее замечательный результат, полученный Ленгмюром, заключался в том, что исследуя поверхностное натяжение водных растворов гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот (от тридекановой кислоты $C_{12}H_{25}COOH$ до лигноцериновой

$C_{23}H_{47}COOH$), он определил площадь, приходящуюся на одну молекулу поверхностного слоя. Отсюда было сделано заключение о том, что в состоянии максимального уплотнения на поверхности жидкости молекулы жирных кислот в мономолекулярном слое ориентированы своими осями приблизительно нормально к поверхности. Из этих же измерений была оценена и длина молекул (для пальмитиновой кислоты, например, длина молекулы равна $24 \cdot 10^{-8}$ см).

Способность молекул карбоновых кислот к ориентации на поверхности воды объясняется химическим сродством по отношению к воде (гидрофильность) карбоксильной группы (COOH), называемой головной группой молекулы и отсутствием такого сродства (гидрофобность) хвостовой части молекулы, состоящей из метиленовых (CH_2) и одной конечной метильной группы (CH_3). Эти молекулы на поверхности воды частично погружены в воду и как бы плавают почти в вертикальном положении на ее поверхности.

Впоследствии такие же результаты были получены другими независимыми методами. Так, в работах Гуи сообщалось, что наличие адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз, в частности на границе газ–твердое тело, вызывает измеримые изменения межфазного электрического потенциала. Если молекулы пограничного адсорбционного слоя полярны, то зависимость между электрическим дипольным моментом молекулы μ и скачком электрического потенциала $\Delta\varphi$, вызванным ориентацией этой молекулы, по законам электростатики можно представить в виде

$$\Delta\varphi = 2\pi N_s \mu \cos\alpha, \tag{11.24}$$

где N_s — число поверхностных дипольных молекул, ориентированных под углом α к нормали поверхности раздела фаз.

На рис. 11.3 представлена экспериментальная зависимость межфазного потенциала от поверхностной концентрации молекул n-крезола и их предположительная ориентация (внизу под графиком). Зависимость $\Delta\varphi$ от N_s имеет характерный вид, из которого можно сделать заключение о том, что по мере увеличения поверхностной концентрации молекул происходит постепенное уменьшение угла α при двумерном сжатии поверхностного слоя.

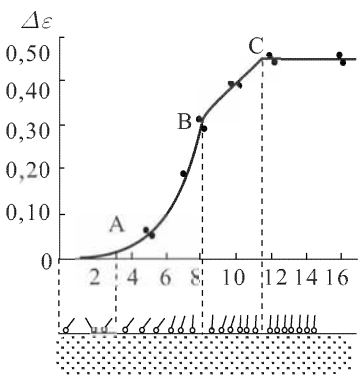


Рис. 11.3. Зависимость межфазного потенциала от концентрации молекул

Ориентированные на поверхности раздела фаз дипольные молекулы образуют как бы две противоположно заряженные поверхности ($\sigma' = -\sigma''$), расстояние между которыми определяется молекулярными размерами. Совокупность таких поверхностей называется *двойным электрическим слоем*.

Двойной электрический слой (ДЭС), возникающий на любой межфазной границе, определяет большинство равновесных свойств этой границы (поверхностное натяжение, потенциал, заряд, емкость и др.) и в значительной степени кинетику электродных реакций. Поэтому теория равновесного ДЭС системы металл–электролит лежит в основе почти всех разделов электрохимии: гальваностегии и гальванопластики, коррозии и пассивности металлов, адсорбции и катализа и др.

Однако отсутствие удовлетворительных методов расчета или априорного предсказания этих величин оставляет проблему в рамках традиционного (гиббсовского) подхода открытой. Здесь мы подойдем к проблеме определения свойств ДЭС с позиций не только классической термодинамики, но и в значительной степени используем методы статистической физики, тем самым расширив пространство термодинамических переменных.

11.4. Термодинамика межфазных явлений

При анализе электрохимических систем чаще всего используют одну из фундаментальных областей электрохимии — термодинамику — макроскопическую науку, позволяющую избежать описания на микроскопическом, молекулярном уровне поведения и свойств равновесных систем. Непосредственно измеряемые в эксперименте такие макроскопические параметры, как поверхностное натяжение, потенциал, заряд, емкость двойного слоя и другие являются макроскопическим откликом на молекулярные процессы, происходящие на межфазной границе. В равновесии они связаны между собой фундаментальными термодинамическими соотношениями, которые и представим в этой главе. Прежде чем перейти к краткому изложению существующих в настоящее время представлений о строении двойного электрического слоя (ДЭС), проведем термодинамический анализ межфазных явлений и предложим альтернативные пути термодинамического решения некоторых аспектов свойств межфазных границ вообще, а затем конкретизируем их на отдельных частных случаях.

Термодинамический анализ свойств поверхности раздела металлический жидкий электрод–раствор электролита проведен Грэмом и Уитни, использовавших в уравнении Гиббса поверхностные ионные избытки и ионные электрохимические потенциалы

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i\varphi. \tag{11.25}$$

И Гиббс, и Гуггенгейм отмечали значительные трудности в определении понятия химического и электрохимического потенциала отдельного иона, так как нет способа раздельного определения химической и электрической составляющих этих потенциалов.

Применение электрохимических потенциалов привело к тому, что адсорбционное уравнение Гиббса получило вид

$$d\gamma = -S^s dT - \sum \Gamma_i d\tilde{\mu}_i - \sum \Gamma_j d\mu_j, \tag{11.26}$$

где нижний индекс i соответствует заряженным компонентам (ионам, электронам), а индекс j — нейтральным. Представив заряженные компоненты через поверхностную плотность заряда σ, а разность потенциалов соприкасающихся фаз α и β через $\varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = \mathcal{E}$, уравнение (11.26) теперь можно записать в привычном виде

$$d\gamma = -S^s dT - \sigma d\mathcal{E} - \sum \Gamma_j d\mu_j. \tag{11.27}$$

При постоянной температуре и составе системы это уравнение переходит в широко применяемое в электрохимии уравнение Липпмана

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mathcal{E}}\right)_{\mu_j} = -\sigma, \tag{11.28}$$

называемое уравнением электрокапиллярности. Отметим, что по смыслу вывода формулы Липпмана заряд σ в ней является свободным зарядом $\sigma^{\text{своб}}$, поскольку в качестве заряженных частиц учитываются только ионы и электроны.

Экспериментально измеряемая зависимость поверхностного натяжения от потенциала имеет форму параболы. А сама кривая называется электрокапиллярной кривой (ЭКК). Из уравнения (11.28) следует, что в точке максимума электрокапиллярной кривой (ЭКМ) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mathcal{E}}\right)_{\mu_j, \mathrm{T}} = 0$. Точку электрокапиллярного максимума называют также точкой нулевого заряда (ТНЗ), т. е. поверхность металла не имеет свободного заряда, что противоречит опыту, так как $\varphi_{\sigma=0}^{M_1} - \varphi_{\sigma=0}^{M_2} \neq 0$ (где $\varphi_{\sigma=0}^{M_1}$ и $\varphi_{\sigma=0}^{M_2}$ потенциалы незаряженных металлов M_1 и M_2).

Адсорбционная формула Гиббса описывает любые межфазные границы, но не учитывает электризацию нейтральных веществ при образовании или изменении поверхности раздела соприкасающихся фаз.

Это явление электризации было замечено еще в 1892 г. Ленардом, и впоследствие Фрумкиным было показано, что на границе, например, вода–воздух, скачок потенциала достигает величины $0,1 \div 0,2$ В. Еще более убедительный пример приведен в статье А. Эйнштейна «К столетию со дня рождения лорда Кельвина».

Кельвином – Томсоном свойство электризации воды было использовано для создания генератора высокого напряжения, идея которого поразила Эйнштейна своей простотой и изящной очевидностью (рис. 11.4).

Вот описание этой установки в интерпретации Эйнштейна: «Из заземленной водонаполненной трубки вытекают две струи, которые внутри пустотелых изолированных металлических цилиндров C и C' разбиваются на капли. Эти капли падают в изолированные подставки A и A' со вставленными воронками. Цилиндр C соединен проводником с A', а C' с A. Если C заряжен положительно, то образующиеся внутри C капли заряжаются отрицательно и отдают свой заряд A, заряжая тем самым C' отрицательно. Из-за отрицательного заряда C' образующиеся внутри него

капли получают положительный заряд и разряжаются в A', увеличивая его положительный заряд. Заряды C, A' и C', A возрастают до тех пор, пока изоляция препятствует проскакиванию искры». В достаточно изолированных установках такого типа возможно получить разность потенциалов до 3000 В. Таким образом, в нейтральных жидкостях наблюдается электризация поверхности жидкой фазы, которая не учитывается адсорбционным уравнением Гиббса.

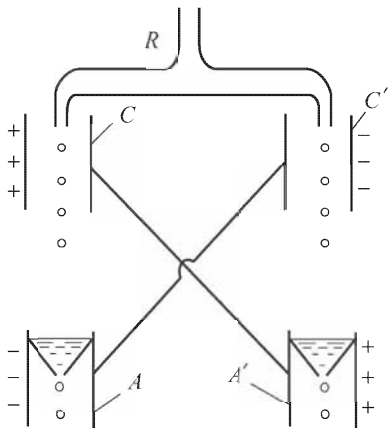


Рис. 11.4. Схема генератора Кельвина

Наличие повышенной электропроводности поверхностного слоя (например, электропроводность поверхностного слоя льда толщиной 1 мм на порядок выше электропроводности объемной фазы), очевидно, является свидетельством того, что поверхностный скачок потенциала возникает не только из-за дипольной ориентации молекул, но и частично обусловлен свободными носителями зарядов. Являются ли эти свободные носители зарядов электронами или ионами, возникающими при диссоциации нейтральных молекул воды в поверхностном слое, сейчас принципиального значения не имеет. Важно лишь то, что в термодинамические уравнения равновесия реальных гетерогенных систем необходимо ввести слагаемое, отражающее работу заряжения поверхностного слоя.

Однако поскольку неизвестна ни природа носителей заряда, ни их количество в поверхностном слое, то полную электрическую энергию поля всех зарядов следует выразить в виде удельной работы поляризации системы

$$\delta W = EdP, \tag{11.29}$$

где $P = p^*V$, а p^* — электрический момент единицы объема рассматриваемой системы, равный векторной сумме электрических моментов молекул, находящихся в этом объеме; E — напряженность электрического поля.

Чтобы понять, как запасается дополнительная электрическая энергия, рассмотрим изолированную полярную молекулу в поле E (рис. 11.5). Эта молекула может быть представлена двумя зарядами $\pm q$, прикрепленными к упругой пружине. Дипольный момент p молекулы является вектором величины qs.

Поле E создается какими-то внешними источниками. Предположим, что в присутствии поля E заряды переместятся в противоположные стороны на расстояние ds; при этом величина дипольного момента изменится от qs до $q(s + ds)$. Движение зарядов в направлении поля E эквивалентно перемещению заряда $+q$ на расстояние ds (не имеет значения, движется один конец или оба).

Следовательно, над молекулой была совершена работа, равная $Eqds$. Единственным поставщиком этой работы является источник поля — батарея, поддерживающая постоянную разность потенциалов, между пластинами которой помещена исследуемая молекула. Если работу, совершенную над молекулой, обозначить через dW, то

$$dW = Eqds = Edp. \qquad (11.30)$$

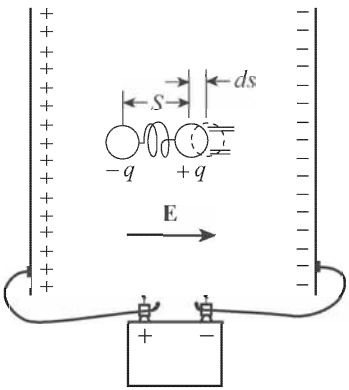


Рис. 11.5. Модель поляризуемой молекулы

Запасенная энергия, соответствующая этой работе, может быть обнаружена в двух местах, а именно в сильно растянутой упругой пружине и электрическом поле самого молекулярного диполя, который теперь обладает бóльшим количеством полной энергии за счет увеличения расстояния между двумя зарядами.

Вся энергия молекулы обусловлена ее структурой, и если бы можно было заглянуть в эту динамическую структуру, то обнаружилось бы, что полная энергия состоит из электростатической потенциальной энергии и кинетической энергии движения электрона.

Работа, совершенная над молекулой для изменения ее поляризации Edp, увеличивает на такую же величину энергию, заключенную в самой молекуле.

Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики для двухфазной системы с плоской поверхностью раздела Ω имеет вид

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN_i + \sum Y_i dy_i, \qquad (11.31)$$

где U — полная энергия системы, T — температура, S — энтропия, $\gamma d\Omega$ — механическая работа натяжения поверхностного слоя и $\sum Y_i dy_i$ всякая другая работа, совершаемая над системой (Y — обобщенная сила, y_i — обобщенная координата), μ_i и N_i — химический потенциал и число молей i-го компонента. Это уравнение является выражением принципа равновесия Гиббса, согласно которому дифференциал полной энергии равновесной системы равен нулю для всех возможных изменений состояния при постоянстве энтропии, числа молей компонентов, неизменности границ системы и других внешних координат $(dU)_{S,\,V,\,y_i,\,N_i,\Omega} = 0$.

Выразив слагаемое $\sum Y_i dy_i$ в (11.31) через EdP (очевидно, что E является обобщенной силой, а P — обобщенной координатой), уравнение (11.31) запишется в форме

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN + EdP, \qquad (11.32)$$

(здесь γ, E, P соответственно поверхностное натяжение, напряженность электрического поля и поляризация рассматриваемого объема жидкости.

Очевидно, что $P = p^*V$, а p^* — удельная поляризация единицы объема; остальные символы традиционны). Говоря о поляризации среды P мы подразумеваем так называемую динамическую поляризацию, а не ее среднее равновесное значение $\langle P\rangle$ (угловыми скобками обозначено квантовостатистически усредненное значение поляризации). Чтобы пояснить разницу между этими понятиями, напомним, что в отсутствие внешнего поля среда в общем не поляризована ($\langle P\rangle = 0$), в то время как P в каждый данный момент времени может быть отлична от нуля из-за движения электронов и колебания ядер в молекулах среды. На языке статистической физики динамической поляризации соответствует флуктуационная поляризация, обусловленная тепловым движением частиц среды. Если внешнее поле не слишком велико (обычно меньше, чем $10^6 - 10^7$ В/см), средняя поляризация $\langle P\rangle$ пропорциональна E.

Заметим, что электрическая работа, выраженная в форме EdP, полностью эквивалентна обычно записываемой работе в виде $\sum ed\Delta\chi_i$, так как

$$EdP \Rightarrow \sum(-d\Delta\chi_i/dr_i)dm_i \Rightarrow \sum(-d\Delta\chi_i/dr_i)edr \Rightarrow -\sum ed\Delta\chi_i \tag{11.33}$$

(m_i — усредненный дипольный момент единицы объема, $\Delta\chi_i$ — потенциал поля в месте нахождения заряда z_ie). Запись электрической работы в форме EdP отображает полную энергию взаимодействия частицы со всей средой для единицы объема раствора, получаемую суммированием энергии всех точек пространства r, в которой находятся диполи.

Перейдем от переменных S, V и p к переменным T, P и E. Тогда

$$dG^* = -SdT + Vdp + P\,dE + \gamma d\Omega, \tag{11.34}$$

где $G^* = U - TS + pV + EP$. При постоянных температуре T и давлении p в системе (1.10) запишется в виде

$$dG^* = \gamma d\Omega + P\,dE. \tag{11.35}$$

Поскольку dG^* является полным дифференциалом, то к нему можно применить соотношение Максвелла, т. е.

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_{T,\,p,\,\Omega} = -\left(\frac{p^*\,\partial V}{\partial\Omega}\right)_{T,\,p,\,E}. \tag{11.36}$$

Записав (11.36) в виде

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_{T,\,p,\,\Omega} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi}\right)\left(\frac{\partial\Delta\chi}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial E}\right) = -\left(\frac{p^*z\,\partial\Omega}{\partial\Omega}\right) \tag{11.37}$$

и учитывая известные из электростатики соотношения: $\left(\frac{\partial\Delta\chi}{\partial z}\right) = -E$, $E = -4\pi p^*$, $\partial E/\partial z = 4\pi(\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}})$ (уравнение Пуассона), а также то, что $\int\rho\,dz = \sigma$ (где z — линейный размер поверхностного слоя), после подстановки этих выражений в (11.37) получаем формулу

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi}\right)_{T,\,p,\,\Omega} = -(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}}), \tag{11.38}$$

где $\sigma^{\text{своб}}$ и $\sigma^{\text{связ}}$ — поверхностная плотность свободного и связанного заряда. (Под свободным зарядом понимают все электрические заряды, которые под влиянием электрического поля могут перемещаться на макроскопические расстояния — это электроны в металлах, в вакууме, ионы в газах и электролитах, а также заряды, нанесенные извне на поверхность диэлектриков и не нарушающие их нейтральность. Заряды, входящие в состав нейтральных молекул, также как и ионы в твердых диэлектриках вблизи положений равновесия называют связанными зарядами). В реальном атомном мире различие между свободными $\rho^{\text{своб}}$ и связанными $\rho^{\text{связ}}$ зарядами является более или менее произвольным. Следовательно, молекулярный диполь является определенным только в том случае, когда можно выявить молекулы как таковые. Это в наибольшей степени относится к жидкому состоянию и лишено смысла для большинства кристаллов, поскольку любой атом или ион в твердом теле могут достаточно сильно взаимодействовать со всеми своими соседями.

Заметим, что формула (11.38) получена автором абсолютно строго термодинамически и не содержит никаких допущений или модельных представлений. Как видно из (11.38), правая часть представляет собой полный заряд поверхностного слоя, находящийся в усредненном макроскопическом электрическом поле E. Второй, не менее важный аспект формулы (11.38) заключается в том, что устойчивое состояние поверхностного слоя достигается только за счет компенсации сил электростатического и неэлектростатического происхождения и находится в полном согласии с теоремой Ирншоу.

Связь внутреннего эффективного поля E и поляризации p^* выражается уравнением состояния диэлектрика

$$p^* = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E. \tag{11.39}$$

При выводе уравнения (11.38) не было использовано каких-либо ограничений. Поэтому оно справедливо при описании любых межфазных границ. Сначала рассмотрим межфазные границы, в которых $\sigma^{\text{своб}} = 0$. Это *а*) контакт жидкости с собственным паром или инертным газом, *б*) системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей (растворов). Затем обратимся к анализу контакта молекулярной жидкости с металлом.

11.5. Контакт индивидуальной жидкости с инертным газом

Уравнение (11.38) для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, запишется в виде

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta\chi}\right)_{T,\,p,\,\Omega,\,\mu} = -\sigma^{\text{связ}} = p^* \quad \text{или} \quad d\gamma = p^* d\Delta\chi = N_0 \overline{m} d\Delta\chi. \tag{11.40}$$

Удельная поляризация $p^* = N_0\overline{m}$ представляет дипольный момент единицы объема жидкости и эквивалентна поверхностному заряду $\sigma^{\text{связ}}$ (где N_0 — число нейтральных молекул жидкости в единице объема; $\overline{m}$ — усредненный дипольный момент единичных молекул, которые и рассматриваются в качестве источников поля).

Усредненное значение $\overline{m}$ дипольного момента, обусловленное лишь ориентацией молекул, можно вычислить из квантово-механических представлений о вероятности ориентации молекул в некотором эффективном электрическом поле E с учетом пространственного квантования

$$\overline{m} = \mu_0(N_+ - N_-) = \mu_0 \operatorname{th}\left(\frac{\mu_0 E}{k_{\text{B}}T}\right), \tag{11.41}$$

где $N_+ = e^x/(e^x + e^{-x})$ — доля молекул, проекции диполей которых параллельны электрическому полю E, а $N_- = e^{-x}/(e^x + e^{-x})$ — антипараллельны (здесь $x = \dfrac{\mu_0 E}{k_{\text{B}}T}$). Чтобы оценить величину усредненного дипольного момента молекулы $\overline{m}$, необходимо сначала провести оценку поля E. Для этой цели воспользуемся уравнением (11.36), записав его в виде

$$d\gamma = -p^* z dE = -N_0 \overline{m} z dE = -N_0^{2/3}\mu_0 \operatorname{th}\frac{\mu_0 E}{k_{\text{B}}T}\, dE. \tag{11.42}$$

(Здесь принято, что молекула занимает объем в виде куба с величиной ребра z, поэтому $N_0 z = N_0^{2/3}$, μ_0 — собственный дипольный момент единичной молекулы). После интегрирования (11.42), получаем выражение, которое на основе опытных значений поверхностного натяжения γ и дипольного момента индивидуальной молекулы μ_0 позволяет оценить величину поля E межфазной поверхности жидкость – пар

$$\gamma = N_0^{2/3} k_{\text{B}}T \ln \operatorname{ch}\frac{\mu_0 E}{k_{\text{B}}T}. \tag{11.43}$$

Для большинства индивидуальных жидкостей $\dfrac{\mu_0 E}{k_{\text{B}}T} \geqslant 2$, это означает, что

$$\overline{m} = \mu_0 \operatorname{th}\frac{\mu_0 E}{k_{\text{B}}T} \approx \mu_0, \tag{11.44}$$

т. е. векторы дипольного момента молекул расположены вдоль поля или диполи молекул вблизи межфазной границы жидкости ориентированы по нормали к ее поверхности.

Возвращаясь к уравнению (11.40), подставив вместо $d\Delta\chi$ эквивалентное ему $-E dz$, заменяя E выражением из (11.39), получим

$$d\gamma = \frac{4\pi}{\varepsilon - 1}(p^*)^2 dz = \frac{4\pi}{\varepsilon - 1}(N_0\overline{m})^2 dz. \tag{11.45}$$

Поскольку усредненный дипольный момент $\overline{m}$ можно представить как $d\overline{m} = e dz$, то $dz = d\overline{m}/e$, и подставив это выражение в (11.42), а затем проинтегрировав в пределах $\gamma = 0$ и $\overline{m} = 0$ (система находится в газообразном состоянии) до γ и $\overline{m} = \mu_0$ (см. формулу (11.44)) — система

сконденсирована, получим уравнение связи поверхностного натяжения γ с молекулярными константами (n_D, μ_0 и N_0) рассматриваемой жидкой фазы

$$\gamma = \frac{4\pi}{3\varepsilon(\varepsilon-1)} N_0^2 \mu_0^3 \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{4\pi}{3\varepsilon(n_D^2-1)} N_0^2 \mu_0^3 \tag{11.46}$$

(здесь принято, что для поверхностного слоя, следуя Максвеллу, $\varepsilon = n_D^2$).

Для воды формула (11.46) в этом приближении дает хорошее согласие с экспериментом, однако для других жидких веществ рассчитанные по (11.46) значения γ несколько меньше опытных величин. Но это и понятно, поскольку не принималась во внимание возможность возникновения деформационной поляризации молекул, а также искажения величины внутреннего поля за счет межмолекулярных взаимодействий, учет которых является достаточно сложной процедурой и требует уже модельных представлений, что выходит за рамки нашей задачи.

Связь поверхностного натяжения индивидуальной жидкости с величиной скачка электрического потенциала, возникающего на межфазной границе, можно получить, лишь раскрыв содержание усредненного дипольного момента $\overline{m}$ в формуле (11.45).

Деформация электронного облака молекул поверхностного слоя должна привести к смещению отрицательного заряда и появлению наведенного (индуцированного) дипольного момента $\mu_{el} = \alpha E$ (α — электронная поляризуемость молекулы) так, что суммарный дипольный момент молекулы станет равным $\sum m = \overline{m} + \mu_{el} = \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} + \alpha E$. Величину этого момента можно рассчитать лишь при известной напряженности электрического поля E. Чтобы каждый раз не прибегать к расчету E по формуле (11.43), поступим следующим образом: локальное (эффективное) электрическое поле E вызвано ориентационной поляризацией его молекул. Поэтому выразим его в неявном виде через ориентационную поляризацию, используя (11.39) и (11.41)

$$E = \frac{4\pi p^*}{\varepsilon - 1} \approx \frac{4\pi N_0 \mu_0}{n_D^2 - 1} \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T}. \tag{11.47}$$

Тогда усредненный дипольный момент с учетом электронной поляризации $\alpha_s E$ будет выглядеть как

$$\sum m = N_0(\mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} + \alpha_s E) =$$

$$= N_0 \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} (1 + \frac{4\pi N_0}{n_D^2 - 1} \alpha_s) \approx N_0 \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} \beta, \tag{11.48}$$

где $\beta = (1 + \frac{4\pi N_0}{n_D^2 - 1} \alpha_s)$, которое после подстановки в (11.40) легко интегрируется.

$$\gamma = \frac{N_0 \mu_0 \beta}{e} \ln \operatorname{ch} \frac{e\Delta\chi}{k_B T} \approx \frac{1}{2} \frac{N_0 \mu_0 e \beta}{(k_B T)^2} \Delta\chi^2. \tag{11.49}$$

Однако в (11.44) было показано, что $\overline{m} = \mu_0$. Это условие существенно упрощает процедуру интегрирования. Теперь уравнение (11.40) запишем в виде

$$d\gamma = N_0\mu_0\beta d\Delta\chi, \tag{11.50}$$

и после интегрирования оно имеет подкупающе простую форму

$$\Delta\chi = \frac{\gamma}{N_0\mu_0\beta}. \tag{11.51}$$

В табл. 11.1 представлены результаты расчетов поверхностного скачка потенциала $\Delta\chi$ ряда жидкостей на границе с собственным паром по формуле (11.51), на основе измеренных значений поверхностного натяжения γ и молекулярных параметров $(\alpha_s, n_D, \mu_0, N_0)$. Введены следующие обозначения спиртов: МС — метиловый, ЭС — этиловый, ПС — пропиловый, БС — бутиловый, ЭГ — этиленгликоль, F — формамид.

Количественные измерения поверхностных скачков потенциала (их часто называют вольтовыми потенциалами) не обладают высокой точностью, поскольку они, как правило, основаны на конденсаторных или ионизационных методах. Однако результаты измерения поверхностных потенциалов чистых жидкостей, полученные в разных лабораториях, имеют большой разброс. В связи с этим можно говорить лишь об оценочных величинах поверхностных потенциалов чистых жидкостей, проведенных на основании косвенных данных, например, по оценкам Трасатти для воды $\Delta\chi \approx 0,13$ В, для метанола — $0,17 \div 0,29$ В, для этанола — $0,19 \div 0,29$ В и в общем коорrелируют с величинами $\Delta\chi$, приведенными в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Жидкость	H_2O	МС	ЭС	ПС	ЭГ	БС	F
γ, эрг/см^2	72,0	22,1	22,8	23.8	47,7	24,6	58.2
$N_0 \cdot 10^{-22}$, см$^{-3}$	3,343	1,476	1,025	0,801	1,076	0,875	1,509
$\mu_0 D$	1,8	1,7	1,69	1,66	2.28	1,69	3,73
$\alpha \cdot 10^{24}$, см^3	1.48	3,26	5,12	6,96	5,76	8.86	4,24
n_D	1,333	1,326	1,369	1,383	1,432	1,369	1,447
$\Delta\chi$, В	0.20	0,15	0,22	0,30	0,33	0.36	0,18

11.6. Контакт двух несмешивающихся жидкостей

Теперь рассмотрим две соприкасающиеся однокомпонентные несмешивающиеся между собой жидкие фазы m и n. В этом случае происходит взаимная индукция фаз и возникновение межфазного потенциала двух поляризованных жидкостей как за счет собственного (внутреннего) поля, так

и вследствие индукции соседней фазы. Пусть первая из них натекает на вторую так, что ее поверхность увеличивается на $d\Omega_m$, площадь свободной поверхности фазы n соответственно уменьшается на величину $d\Omega_n$, равную по абсолютной величине $d\Omega_m$. Поверхность контакта фаз обозначим через Ω_{mn}. Для каждой из этих фаз по отдельности можно записать объединенный первый и второй законы термодинамики с учетом поверхностных явлений в виде

$$dU^* = TdS - p\,dV + \gamma d\Omega + EdP \tag{11.52}$$

(в уравнении (11.52) опущен член $\sum \mu_i dN_i$, поскольку по условию молекулы одной фазы не переходят в другую и выполнена замена переменных E и P с использованием преобразования Лежандра $Xdx = d(Xx) - xdX$, так что $dU^* = d(U + PE)$).

При контакте фаз m и n внутренняя энергия системы будет представлять собой сумму внутренних энергий изолированных фаз, включая в себя некоторые изменения, которые происходят в результате перекрытия двойных электрических слоев соприкасающихся фаз. Общее выражение для дифференциала внутренней энергии такой системы при постоянстве объемов обеих фаз запишется в виде

$$dU^*_{\text{сист}} = dU^*_m + dU^*_n = TdS_m + \gamma_m d\Omega_m + TdS_n + \\ + \gamma_n d\Omega_n - \gamma_{mn} d\Omega_{mn} + (E_m dP_m + E_n dP_n). \tag{11.53}$$

Здесь $\gamma_{mn} d\Omega_{mn} = (\Delta\gamma_m + \Delta\gamma_n) d\Omega_{mn}$ представляет собой работу изменения пограничного натяжения обеих фаз m и n с площадью соприкосновения Ω_{mn}, равное сумме понижений поверхностного натяжения фазы m при контакте с фазой n и фазы n при контакте с фазой m. Поскольку при замене газовой фазы на более плотную среду поверхностное натяжение жидкости уменьшается, то в (11.53) перед слагаемым $\gamma_{mn} d\Omega_{mn}$ поставлен знак минус.

Сделаем некоторые упрощения в записи (11.53). Учитывая, что

$$d\Omega_m = -d\Omega_n = d\Omega_{mn}, \tag{11.54}$$

запишем слагаемые, содержащие поверхностное натяжение с учетом (11.54) в виде

$$\gamma_m d\Omega_m + \gamma_n d\Omega_n - \gamma_{mn} d\Omega_{mn} = (\gamma_m - \gamma_n - \gamma_{mn}) d\Omega_m = S^* d\Omega_m, \tag{11.55}$$

где S^* — коэффициент растекания. На поверхности раздела двух фаз в отсутствие свободных зарядов индукции D_m и D_n соприкасающихся фаз равны друг другу, т. е. $\varepsilon_m E_m = \varepsilon_n E_n$ [10]. Если принять как и ранее, что $\varepsilon = n_D^2$, а $n_D^2 \approx 2$ практически для всех жидкостей, то можно положить, что $E_m \approx E_n = E$. Теперь последнее слагаемое в (11.53) запишется в виде

$$(E_m dP_m + E_n dP_n) = E(dP_m + dP_n). \tag{11.56}$$

Окончательно выражение для внутренней энергии контактирующих фаз будет иметь вид

$$dU^* = S^* d\Omega_m + E(dP_m + dP_n) + TdS_m + TdS_n. \qquad (11.57)$$

Выражение для энтропии каждой из контактирующих фаз определим из известного в статистической термодинамике соотношения, которое свидетельствует о том, что система находится в равновесии, когда она имеет наиболее вероятную конфигурацию, т. е. конфигурацию, для которой число допустимых состояний максимально. При этом предполагается, что внутренние степени свободы молекул каждой из соприкасающихся фаз не меняются.

$$S_m = k_\mathrm{B} \ln \frac{N_m!}{(N_m - n_m)!\, n_m!} \quad \text{и} \quad S_n = k_\mathrm{B} \ln \frac{N_n!}{(N_n - n_n)!\, n_n!}. \qquad (11.58)$$

Здесь через N_m, N_n, n_m и n_n выражено число ячеек в объеме фаз m и n соответственно (в каждой ячейке не более одной частицы) и число ячеек, которые обмениваются зарядами (посредством индукции) через межфазную поверхность, т. е. участвуют во взаимной поляризации.

Поскольку заряд, например, фазы m (донор) индуцирует появление заряда в фазе n (акцептор), то $dn_m = dn_n = d\rho/e$ (закон сохранения энергии, ρ — объемная плотность заряда).

Минимизируя (11.57) по $\mathrm{d}\Omega_m$ и используя формулу Стирлинга ($\ln N! = N \ln N - N$), получим условие равновесия системы двух контактирующих жидких фаз в виде

$$\left(\frac{\partial U^*}{\partial \Omega_m}\right)_{T,\,V} = S^* + E\left(\frac{\partial P_m}{\partial \Omega_m} + \frac{\partial P_n}{\partial \Omega_n}\,\frac{\partial \Omega_n}{\partial \Omega_m}\right) + \\ + k_\mathrm{B} T \frac{\partial n_m}{\partial \Omega_m} \ln \frac{(N_m - n_m) n_n}{(N_n - n_n) n_m} = 0. \qquad (11.59)$$

Дальнейшие преобразования выполним, исходя из следующих положений.

1. Напряженность поля E представим в виде $E = -\dfrac{\Delta\chi}{z}$ (где z — координата по нормали к поверхности раздела фаз).

2. Производную поляризации фазы m запишем в виде $\dfrac{\partial P_m}{\partial \Omega_m} = \dfrac{p_m^* dV}{d\Omega_m} = p_m^* z$ (где p_m^* — удельная поляризация фазы m); то же самое проделаем и для фазы n, учитывая, что из (11.54) $\partial\Omega_n/\partial\Omega_m = -1$.

3. Разность удельных поляризаций фаз m и n на границе раздела равна поверхностному заряду $p_m^* - p_n^* = \sigma$.

4. $\dfrac{\partial n_m}{\partial \Omega_m} = \dfrac{\partial n_n}{\partial \Omega_m} = \dfrac{\sigma}{e}$ и, учитывая, что число поляризованных молекул намного меньше общего числа частиц в жидкой фазе, т. е $n_m \ll N_m$ и $n_n \ll N_n$, можно допустить, что $N_m - n_m \approx N_m$ и $N_n - n_n \approx N_n$.

5. Выразим числа частиц N_m и N_n через их концентрации c_m, и c_n, поделив числитель и знаменатель под знаком логарифма на единичный объем V, т. е. $c_m = N_m/V$ и $c_n = N_n/V$.

6. Поскольку индуцированный дипольный момент определяется величиной поляризуемости α, то число поляризованных молекул выразим через эту величину, т. е. $1/n_m = k\alpha_m$ и $1/n_n = k\alpha_n$ (где α_m и α_n соответственно электронные поляризуемости молекул в фазах m и n, k — коэффициент пропорциональности между поляризуемостью молекулы и ее объемом $v_i = n_i^{-1}$).

Теперь окончательно уравнение (11.59) запишется в виде

$$S^* - \Delta\chi\sigma + \frac{k_B T}{e}\,\sigma \ln \frac{c_m \alpha_m}{c_n \alpha_n} = 0. \qquad (11.60)$$

В случае контакта бинарных растворов с разными растворителями и растворенными веществами удобно записать выражение под знаком логарифма в уравнении (11.60) в виде: $\Pi(c_i\alpha_i) = \frac{c_m \alpha_m c_{im} \alpha_{im}}{c_n \alpha_n c_{jn} \alpha_{jn}}$ (здесь нижние индексы m и n, а также im, in, jm и jn соответственно обозначают природу фазы, сорт растворителя и растворенного вещества. Теперь (11.60) запишем как

$$\gamma_m - \gamma_n - \gamma_{mn} + \sigma[\Delta\chi + \frac{k_B T}{e} \ln \Pi(c_i\alpha_i)] = 0. \qquad (11.61)$$

Для наиболее простого случая двух контактирующих растворов с одним и тем же растворителем, но разными растворенными веществами сорта i и j соответственно в фазах m и n первое слагаемое обращается в нуль, а отношение $c_m\alpha_m/c_n\alpha_n$ под знаком логарифма равно единице и тогда

$$\Delta\chi = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{c_{im}\alpha_{im}}{c_{jn}\alpha_{jn}}. \qquad (11.62)$$

Таким образом, скачок потенциала на границе двух находящихся в равновесии растворов с одним и тем же растворителем определяется как концентрацией, так и поляризуемостью молекул растворенных веществ в контактирующих фазах.

В табл. 11.2 приведено сравнение рассчитанных по уравнению (11.62) скачков потенциала $\Delta\chi$ (мВ) и экспериментально измеренных потенциалов (обычно называемых «диффузионными») в водных растворах некоторых солей. Из таблицы видно, что рассчитанные и экспериментальные данные довольно хорошо согласуются между собой.

Заметим, что обычно применяемые для расчета «диффузионных» потенциалов уравнения типа Нернста–Гендерсона

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{k_B T}{e} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

симметричны относительно знака подвижности иона, поэтому замена мест в каждой паре электролитов, приведенных в таблице, не приведут к изменению $\Delta\varphi_{\text{диф}}$, в то время как эксперимент указывает на наличие такой разницы.

Продифференцировав (11.60) по $d\Delta\chi$ и учтя, что поверхностные натяжения чистых жидкостей γ_m и γ_n не зависят от $\Delta\chi$, а также используя

Таблица 11.2

Электролит	c_1/c_2	α_1/α_2	$\Delta\chi$ (ур. (11.62))	$\Delta\chi$, мВ (эксп.)
KCl/NaCl	0,1/0,1	4,3/3,5	5,3	5,0
NH_4Cl/KCl	0,1/0,1	5,18/4,3	4,8	4,0
HCl/KCl	0,1/0.1	2,68/4,3	19,8	33
KCl/NaCl	0.1/0.05	4.3/3,5	23	19
NaCl/KCl	0,1/0,05	3,5/4,3	12,4	9,4
KCl/LiCl	0,1/0,05	4,3/3,04	26,8	20,6
LiCl/KCl	0,1/0,05	3,04/4,3	8,7	9,2

известные из электростатики выражения $d\gamma_{mn}/d\Delta\chi = -\sigma$ и $d\sigma/d\Delta\chi = C$, (где C — дифференциальная емкость межфазного слоя), получим уравнение параболы

$$d\gamma_{mn} = \{\sigma + C[\Delta\chi + \frac{k_B T}{e} \ln \Pi(c_i\alpha_i)]\}d\Delta\chi, \quad (11.63)$$

которое также носит название электрокапиллярной кривой (э к к). На рис. 11.6 представлены э к к системы масло – вода.

В максимуме э к к $\frac{d\gamma_{mn}}{d\Delta\chi} = 0$ (электрокапиллярный максимум э к м).

На основе (11.63), зная концентрацию и поляризуемость компонентов раствора, можно рассчитать поверхностный скачок потенциала на границе несмешивающихся жидкостей. Для наиболее хорошо изученной системы двух несмешивающихся жидкостей, называемых масло – вода (водный раствор гидрофильной соли LiCl и гидрофобного вещества тетрабутиламмония тетрафенилбората Bu_4NPh_4B в нитробензоле), в точке э к м при равенстве концентраций электролитов в обоих растворах скачок потенциала на межфазной границе нитробензол – вода $\Delta\chi_{\text{н.б./в}} = 64$ мВ и практически совпадает с экспериментальными данными.

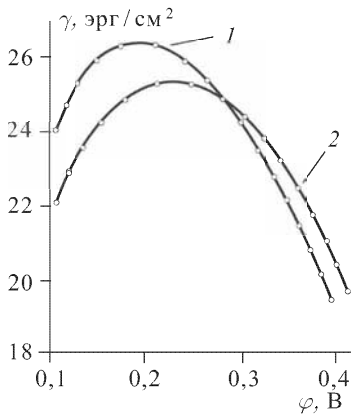


Рис. 11.6. Зависимость пограничного натяжения системы масло – вода (LiCl в воде, Bu_4NPh_4B в нитробензоле)

(Для расчета были использованы следующие значения поляризуемостей $\alpha_{\text{в}} = 1,48 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{\text{н.б.}} = 5,1 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{\text{LiCl}} = 3,02 \cdot 10^{-24}$ и $\alpha_s = 74 \times \times 10^{-24}$ см^3 (здесь нижними индексами в, н. б. и s обозначены соответственно вода, нитробензол и соль Bu_4NPh_4B, поляризуемость которой вычислена по формуле Лорентц – Лоренца).

Смещение потенциала э к м $\Delta\chi_{\text{экм}}$ по (11.63) при изменении концентрации одного из компонентов системы происходит по линейному закону с наклоном $d\Delta\chi_{\text{экм}}/d\ln c_i = 25,6$ мВ, эксперименты также указывают на линейный характер этой зависимости, а тангенс угла наклона равен $d\Delta\chi/d\ln c_i \approx 20$ мВ, мало отличаясь от теории.

11.7. Контакт металла с жидкостью

И, наконец, рассмотрим случай, когда молекулярная жидкость контактирует с жидким металлом ($\sigma^{\text{своб}} \neq 0$). Проанализируем сначала изменение поверхностного натяжения жидкого незаряженного металла при переносе его из одной среды в другую (например, из вакуума в тот или иной разбавленный раствор электролита одной и той же концентрации с растворителем сорта i). Термин «незаряженная поверхность» соответствует состоянию поверхности в электрокапиллярном максимуме (э к м).

Поскольку поверхностные молекулы жидкости уже ориентированы собственным внутренним полем (см. формулу (11.44)), то взаимодействие их с электрическим полем металла при контакте фаз может осуществляться лишь через деформационную поляризацию молекул жидкости — через индуцированный дипольный момент $\mu_{el} = \alpha_s E$. Предполагая, что раствор имеет постоянную концентрацию одного и того же вещества и достаточно разбавлен во избежание нарушений структуры растворителя, вклад в общую поляризацию растворенного вещества при смене растворителя можно считать постоянным и малым. Тогда

$$\sigma^{\text{связ}} = -p^* = -N_0\alpha_s E, \tag{11.64}$$

(где N_0 — число молекул растворителя в единице объема и α_s — средняя электронная поляризуемость молекул растворителя). Теперь (11.38) запишется так:

$$d\gamma = -\sigma^{\text{связ}}\left(1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}}\right)d\Delta\chi = \sigma^{\text{связ}}\left(\frac{1}{\widetilde{\varepsilon}}\right)d\Delta\chi =$$

$$= -\frac{\alpha_s N_0 E}{\widetilde{\varepsilon}}\,d\Delta\chi = \frac{\alpha_s N_0 E^2}{\widetilde{\varepsilon}}\,dz, \tag{11.65}$$

где $d\Delta\chi$ заменено эквивалентным $-Edz$, а $\widetilde{\varepsilon} = (1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}})$ — диэлектрическая функция приповерхностного слоя раствора, которая в случае малой напряженности электрического поля, когда $D = \varepsilon E$, $-(1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}}) = \frac{1}{\varepsilon - 1}$

(при больших напряженностях вследствие градиента диэлектрической проницаемости это соотношение значительно усложняется). Однако для оценочных расчетов можно принять в первом приближении $\varepsilon = n_D^2$; в свою очередь, выразим линейный размер dz через плотность молекул растворителя $dz = d(N_0)^{-1/3}$. Тогда (11.65) после интегрирования в пределах от состояния металла, находящегося в вакууме, до состояния этого же металла в контакте с растворителем с поляризуемостью $\alpha_s N_0$ будет иметь окончательную форму

$$\Delta\gamma = \gamma_o - \gamma = \frac{1}{2}\frac{E^2}{\tilde{\varepsilon}}(\alpha_s N_0^{2/3}). \qquad (11.66)$$

Формула (11.66) показывает, что понижение поверхностного натяжения жидкого металла при погружении его в жидкость реализуется в результате совершения работы, связанной с наведением индуцированного дипольного момента (за счет электронной поляризации молекул) приповерхностного слоя жидкости $\delta W = N_0^{2/3}\alpha_s E^2$.

В координатах $\Delta\gamma - \alpha_s N_0^{2/3}$ соотношение (11.66) представляет линейную зависимость.

На графиках (рис. 11.7) представлены зависимости величин $\Delta\gamma_{\mathrm{Hg}}$ от $\alpha_i N_i^{2/3}$ для 26 индивидуальных растворителей по данным о поверхностном натяжении ртути в неводных растворах, в смесях различных органических растворителей также на ртути (рис. 11.9) и в расплавленных солях на жидком висмуте (рис. 11.8).

Из рисунков видно, что экспериментальные точки довольно плотно группируются вокруг прямых. Особенно хорошо выполняется соотношение (11.66) для расплавленных смесей щелочно-галоидных солей. Из наклона прямых возможно оценить величину напряженности электрического поля металла в точке электрокапиллярного максимума. Если принять, что для всех органических растворителей, приведенных на рис. 11.7, $\tilde{\varepsilon} = n_D^2 \approx 2$, то величина напряженности электрического поля ртути в точке э к м равна $\approx 1\cdot 10^8$ В/см.

Поскольку ни один из названных растворителей и солей химически не реагирует с поверхностью ртути и висмута, вряд ли можно говорить о каких-либо специфических взаимодействиях поверхности этих металлов с приведенными выше средами. Принципиально важным выводом из соотношения (11.66) является факт понижения поверхностной энергии металла при контакте с жидким флюидом в зависимости от электронной поляризуемости α_s последнего, т. е главным молекулярным параметром контактирующей с металлом среды, ответственным за понижение поверхностного натяжения металла при контакте с жидкой средой, является способность частиц этой среды смещать свои электроны в электрическом поле металла. Электрокапиллярные кривые ртути в водных и метанольных растворах различных солей представлены на рис. 11.7 и 11.8.

Характер изменения поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала (т. е. форму электрокапиллярной кривой) выясним, преобразовав

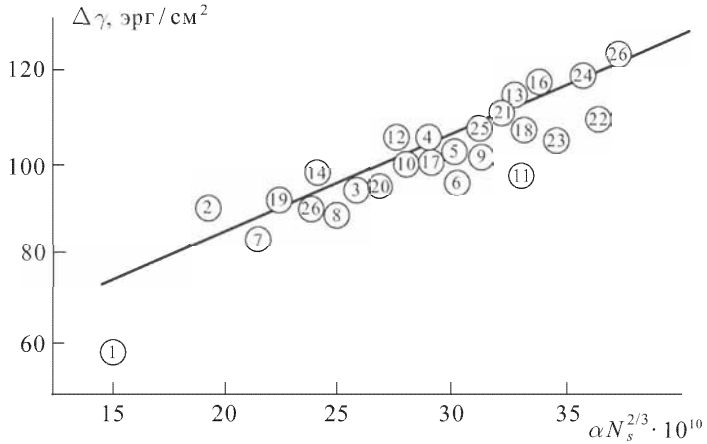


Рис. 11.7. Зависимость поверхностного натяжения ртути $\Delta\gamma$ от величины коэффициента поляризуемости α_i растворителей. 1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — *н*-пропанол; 5 — *н*-бутанол; 6 — *трет*-бутанол; 7 — муравьиная кислота; 8 — уксусная кислота; 9 — масляная кислота; 10 — этиленгликоль; 11 — глицерин; 12 — этиловый эфир; 13 — хлороформ; 14 — формамид; 15 — диметилформамид; 6 — диметилацетамид; 17 — *н*-метилформамид; 18 — *н*-метилпропионамид; 19 — ацетонитрил; 20 — ацетон; 21 — диметилсульфоксид; 22 — сульфолан; 23 — диэтиленгликоль; 24 — пиридин; 25 — бензол; 26 — аммиак

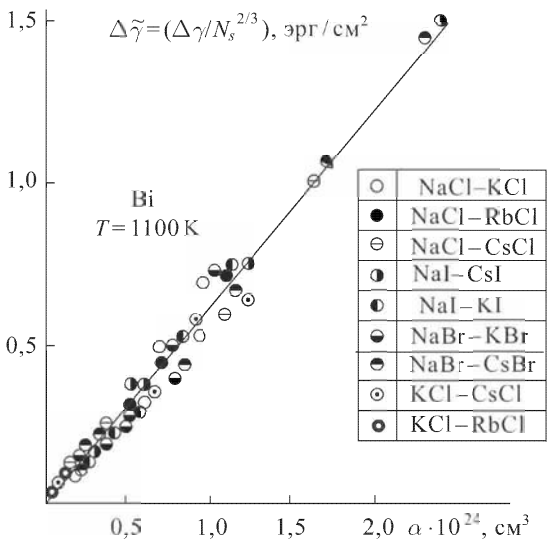


Рис. 11.8. Зависимость изменения мольного поверхностного натяжения $\gamma N_{0i}^{-2/3}$ висмута от поляризуемости расплавленных щелочногалоидных солей

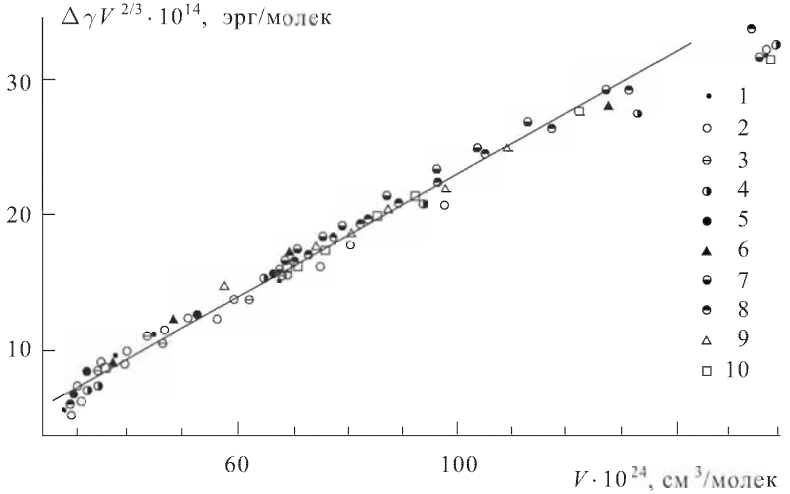


Рис. 11.9. Зависимость мольного поверхностного натяжения от мольного объема жидкости V смесей растворителей: 1. H_2O–EtOH, 2. H_2O–ацетон, 3. H_2O–диэтиленгликоль, 4. H_2O–СФЛ, 5. H_2O–HCOOH, 6. H_2O–ДМФ, 7. ФА–ДМФ, 8. ФА–ДМАА, 9. ФА–*н*-МФА, 10. ФА–*н*-МПА

уравнение (11.65), записав его следующим образом:

$$d\gamma = -\sigma^{\text{связ}}\left(1+\frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}}\right)d\Delta\chi = \sigma^{\text{связ}}\left(\frac{1}{\varepsilon-1}\right)d\Delta\chi = \frac{N_0}{n_D^2-1}\,\frac{\alpha_s e\Delta\chi}{\mu_0}\,d\Delta\chi. \tag{11.67}$$

Интегрируя (11.67) в пределах $\gamma = \gamma_{\max}$ ($\Delta\chi = 0$) до $\gamma(\Delta\chi)$, получаем очень простое выражение зависимости поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала в виде параболы

$$\gamma = \frac{N_0}{2(n_D^2-1)}\,\frac{e\alpha_s}{\mu_0}\,\Delta\chi^2 - \gamma_{\max}. \tag{11.68}$$

(Здесь скачок потенциала $\Delta\chi$ измеряется от потенциала электрокапиллярного максимума $\gamma_{\max}$; N_0, α_s, μ_0 соответственно число молекул в единице объема, электронная поляризуемость и дипольный момент молекул растворителя, контактирующего с жидким металлом, n_D — показатель преломления растворителя). Таким образом, из обобщенного уравнения первого и второго начал термодинамики (записанного с учетом механической работы и работы поляризации поверхностного слоя) следует уравнение зависимости поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала через молекулярные параметры контактирующей с ним среды в виде канонического уравнения параболы.

Из рис. 11.10 и 11.11 видно, что экспериментально измеренная форма электрокапиллярной кривой представляет собой параболу (так же, как и в других растворителях и в расплавах солей).

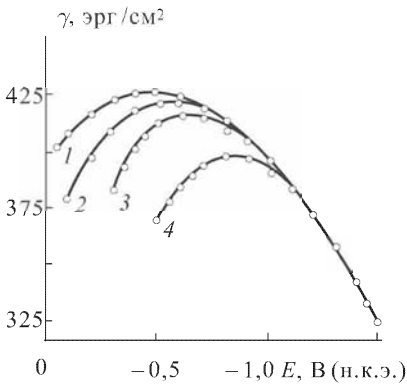


Рис. 11.10. Электрокапиллярные кривые Hg-электрода в водных растворах солей: *1* — 0,9 M NaF; *2* — 0,9 M NaCl; *3* — 0,9 M NaBr; *4* — 0,9 M NaI

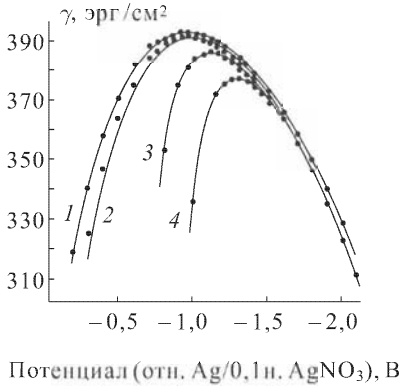


Рис. 11.11. Электрокапиллярные кривые Hg в метаноле при 8 ° С: *1* — 0,1 M NH_4NO_3; *2* — 1 M NH_4NO_3; *3* — 1 M NaBr; *4* — 1 M NaI

Поскольку из термодинамики (см. (11.38)) следует, что

$$\frac{\partial\gamma}{\Delta\chi} = -\sigma, \quad \text{а} \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\chi} = \frac{\partial^2\gamma}{\partial\Delta\chi^2} = C, \tag{11.69}$$

то продифференцировав дважды (11.68) по $\Delta\chi$, получим основной параметр параболы, характеризующий угловой коэффициент касательной к любой точке параболы и представляющий собой дифференциальную емкость межфазного слоя металл – среда

$$C = \frac{N_0}{(n_D^2 - 1)} \frac{e\alpha_s}{\mu_0}, \tag{11.70}$$

которая, как видно из (11.70), характеризуется молекулярными параметрами только контактирующей с металлом жидкости. А поскольку уравнение (11.68) представляет уравнение симметричной параболы, то параметр параболы C (во всяком случае для индивидуальной жидкости) представляет собой постоянную величину. Поэтому первая производная поверхностного натяжения по потенциалу должна быть линейной функцией во всем диапазоне потенциалов, начиная с потенциала э к м. Такая зависимость действительно наблюдается в эксперименте как качественно, так и количественно для разбавленных растворов.

Электрокапиллярную кривую можно описать обобщенным уравнением

$$\gamma = -a\varphi^2 - b\varphi, \tag{11.71}$$

которое в более удобной форме можно записать, выбрав начало координат при $\gamma = 0$ и $\varphi = 0$ и переписав его в виде

$$\gamma = -a(\varphi - b/2a)^2 + b^2/4a. \tag{11.72}$$

Из (11.72) можно видеть, что высота параболы смещена в сторону отрицательных потенциалов на величину $\Delta\varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 = b/2a$.

Из опытных данных известно, что на катодной стороне электрокапиллярной кривой $d^2\gamma/d\varphi^2 = C_{\text{ДЭС}} = \text{const} \approx 18$ мкФ/см^2 для всех металлов в водных растворах поверхностно-инактивных веществ. Кроме того, для ртутного электрода в водных растворах $\gamma_{\max} = 425$ эрг/см^2 и равна из уравнения (11.72) $b^2/4a$. Из этих экспериментальных данных и уравнения (11.72) легко вычислить поверхностный заряд ртути σ_e, который оказывается равным ~ 38 мкКл/см^2, а потенциал точки электрокапиллярного максимума, т. е. координата вершины параболы при выборе начала координат $\gamma = 0$ и $\varphi = 0$, смещен на величину $\Delta\varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 = 2,23$ В от начала координат. На рис. 11.12 катодная ветвь электрокапиллярной кривой экстраполирована на $\gamma = 0$; видно, что разность потенциалов от начала координат до вершины параболы примерно равна 2,2 В и совпадает с расчетом. Однако в реальных условиях уже при значениях поверхностного натяжения ртути порядка 150 эрг/см^2 (см. рис. 11.12) и сдвиге потенциала от точки электрокапиллярного максимума в отрицательную сторону на $\Delta\varphi \approx 1,6-1,7$ В начинается интенсивное эмульгирование ртути в водный раствор, сопровождающееся резким увеличением катодного тока (в нижней части рис. 11.12). Это явление в значительной степени затрудняет определение величины $\Delta\varphi$.

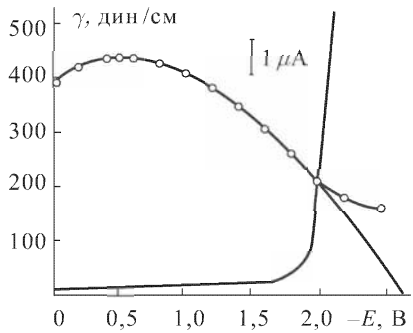


Рис. 11.12. Электрокапиллярная и вольтамперная кривые ртути в водном растворе 0,1 н. Na_2SO_4

Приведем также расчетные данные для жидкого галлия на границе с водным раствором в точке э к м. Поверхностное натяжение галлия в точке электрокапиллярного максимума равно 635 эрг/см^2, величина $d^2\gamma/d\varphi^2 = 18$ мкФ/см^2 в катодной области потенциалов. Тогда, по (11.72) заряд поверхности галлия $\sigma_e = 46,4$ мкКл/см^2, а сдвиг потенциала $\Delta\varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 = -2,73$ В, т. е. точка э к м галлия смещена относительно точки э к м ртути на $0,5$ В и точно совпадает с опытом.

Производная поверхностного натяжения по потенциалу определяет величину поверхностного заряда σ_e, зависимость которой от потенциала должна быть линейной по уравнению (11.70). Однако в эксперименте вблизи потенциала электрокапиллярного максимума линейность нарушается с различным отклонением для разных металлов (рис. 11.13 и рис. 11.14).

В табл. 11.3 приведены рассчитанные по формуле (11.72) величины C, а также абсолютные потенциалы $\Delta\chi$ (потенциалы, отсчитанные от начала координат параболы $\gamma = 0$, $\chi = 0$) для некоторых растворителей в контакте с ртутным капельным электродом). Достаточно хорошей иллюстрацией к этой таблице могут служить графики рис. 11.13 и рис. 11.14, на которых сопоставлены зарядовые кривые для Hg и Ga в разных растворителях.

Таблица 11.3

Растворитель	γ_s^{Hg}, $\frac{эрг}{см^2}$	$N_0 \cdot 10^{-22}$, $см^{-3}$	$\mu_0 D$	$\alpha \cdot 10^{24}$, $см^3$	n_D^2	C, $\frac{мкФ}{см^2}$	$\Delta\chi$, В
Вода	425,4	3,34	1,84	1,48	1,788	18	2,21
Me(OH)	392,5	1,477	1,70	3,22	1,7599	19,9	1,98
Et(OH)	386,9	1,032	1,69	5,12	1,8753	17.2	2.12
н-Pr(OH)	383,5	0,801	1,66	6,96	1,9141	19,6	1,98
ДМФ	376	0,777	3,86	7,88	2,036	8,2	3,046
АН	393	1,140	3,9	4,41	1,719	8,6	2,59
ДМСО	370,6	0,849	3,96	7,96	2,1815	7,8	3,09

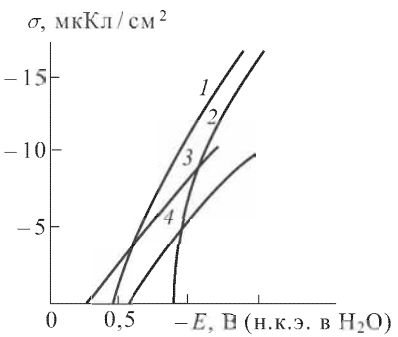


Рис. 11.13. Зависимость заряда поверхности ртути (*1*, *3*) и галлия (*2*, *4*) в 1 М Na_2SO_4 в воде (*1*, *2*) и в 0,1 н. $LiClO_4$ в ацетонитриле (*3*, *4*) от потенциала

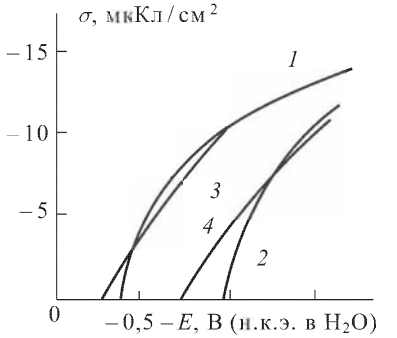


Рис. 11.14. Зависимость заряда поверхности ртути (*1*, *3*) и сплава индий–галлий (*2*, *4*) в 0.1 н. $LiClO_4$ в диметилсульфоксиде (*1*, *2*) и в ацетонитриле (*3*, *4*) от потенциала

Расчет наклона зарядовой кривой по формуле (11.70) (см. табл. 11.3) и опытные данные для приведенных жидких металлов достаточно хорошо совпадают друг с другом.

На рис. 11.15 представлена зависимость плотности поверхностного заряда металлов (как жидких, так и твердых) от потенциала в водных растворах разбавленного электролита одной и той же концентрации и природы, из которого видно, что в области отрицательных зарядов зарядовые кривые всех приведенных на рисунке металлов выпрямляются и становятся

параллельными друг другу с общим тангенсом наклона, равным 18 мкФ/см^2, в точности соответствуя величине C по теоретическому уравнению (11.70).

Из рисунка видно, что некоторые металлы (Hg, Tl) вблизи потенциала э к м почти не испытывают отклонений от линейности $\sigma = \sigma(\Delta\chi)$, для других металлов (Ga, Pb, Sn) наблюдаются довольно значительные отклонения от линейности. Но прежде чем обсуждать эту особенность металлов, рассмотрим зарядовые кривые для одного и того же металла в одном и том же растворителе, но при разной концентрации электролита.

На рис. 11.16 и рис. 11.17 приведены зарядовые зависимости для ртути и висмута в водных растворах электролитов одинаковой концентрации.

Для обоих металлов растворы фтористых солей не вызывают изменения линейности зарядовой кривой. Остальные соли увеличивают это отклонение по мере увеличения поляризуемости их молекул.

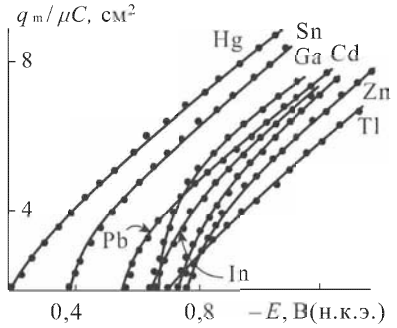


Рис. 11.15. Зарядовые кривые разных металлов в водных растворах разбавленного электролита

В табл. 11.4 приведена краткая сводка потенциалов э к м $\Delta\chi_{\text{э к м}}$ ртутного капельного электрода (измеренного против нормального каломельного электрода (н к э)) в водных 0,1 н.

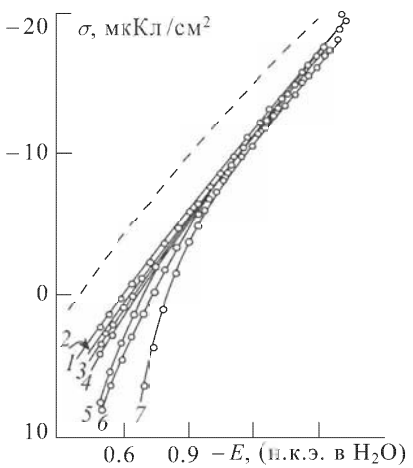


Рис. 11.16. Зависимость плотности заряда висмута от потенциала в 0,1 н. растворах: *1* — KF, *2* — K_2SO_4, *3* — $KClO_4$, *4* — KCl, *5* — KBr, *6* — KSCN, *7* — KI, *8* — CsCl. Пунктир — Hg в 0,1 н. NaF

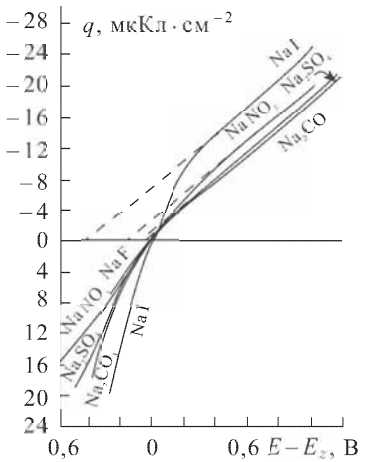


Рис. 11.17. Плотность заряда ртути в водных растворах 0.1 н. растворах тех же солей (см. рис. 11.16)

растворах солей калия и величин их поляризуемостей (в кристаллическом состоянии).

Данные таблицы свидетельствуют о совершенно четкой корреляции

Таблица 11.4

Вещество	KF	KOH	KCl	KNO_3	KBr	KCN	KI
$\Delta\chi_{\text{экм}}$, В (и. к. э.)	0,470	0,476	0,505	0,516	0,573	0,625	0,731
$\alpha \cdot 10^{24}$, $см^3$	0,95	1,83	3,47	3,41	4,02	6,75	7,22

между поляризуемостью соли и смещением потенциала э к м ртутного электрода. Обычно это смещение объясняют влиянием специфически адсорбированных ионов, описываемых соотношением $\dfrac{\partial\Delta\chi}{\partial \lg c} = \dfrac{2,3RT}{\lambda F}$ и называемый эффектом Есина–Маркова. В зависимости от величины подгоночного параметра λ (значение которого колеблется в довольно широких пределах) удается согласовать эксперимент с теоретическими моделями адсорбции ионов.

11.8. Смещение потенциала э к м

Покажем термодинамическую связь смещения потенциала э к м с изменением концентрации растворенной соли. Для этого воспользуемся уравнением (11.38). В электрокапиллярном максимуме $\left(\dfrac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi}\right)_{S,V,\Omega,N_i} = 0$. Для двухкомпонентного раствора правая часть (11.38) будет иметь вид

$$-\sigma^{\text{своб}} = \sigma^{\text{связ}} = -\Sigma p_i^* = (N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2)E, \qquad (11.73)$$

(здесь N_1, N_2 и α_1, α_2 соответственно числа молекул в единице объема и поляризуемости растворителя (индекс 1) и растворенной соли (индекс 2)). Продифференцировав выражение (11.73) с учетом того, что при постоянном объеме $dN_1 = -dN_2$, что в электрокапиллярном максимуме напряженность поля E при не слишком высоких концентрациях растворенного вещества и поляризуемость α_i молекул растворителя и растворенного вещества постоянны, получим уравнение

$$d\sigma^{\text{связ}} = E(\alpha_2 - \alpha_1)dN_2. \qquad (11.74)$$

Поделим обе части (11.74) на dN_2, записав уравнение следующим образом:

$$\left(\frac{\partial\sigma^{\text{связ}}}{\partial N_2}\right)_{\gamma_{\max}} = \left(\frac{\partial\sigma^{\text{связ}}}{\partial\Delta\chi}\right)_E \left(\frac{\partial\Delta\chi}{\partial N_2}\right)_E = E(\alpha_2 - \alpha_1). \qquad (11.75)$$

Но $d\sigma^{\text{связ}}/d\Delta\chi = C_d$ — дифференциальная емкость дипольной части двойного слоя, которая в точке э к м зависит только от концентрации растворенного вещества, т. е. $C_d = N_2^{1/3}$ (см. гл. 12). Перенесем $C_d = N_2^{1/3}$ в правую

часть (11.75). В результате придем к уравнению связи смещения потенциала э к м с концентрацией и природой (через поляризуемость) растворенного вещества:

$$\left(\frac{\partial\Delta\chi}{\partial N_2}\right)_{\gamma=\gamma_{\max}} = \frac{4\pi\sigma^{\text{своб}}}{(n_d^2-1)C_d}(\alpha_2-\alpha_1) \approx \frac{4\pi\sigma^{\text{своб}}}{(n_D^2-1)N_2^{1/3}}(\alpha_2-\alpha_1), \tag{11.76}$$

которое после интегрирования принимает вид

$$\Delta\chi_{\text{ж к м}} = \frac{6\pi\sigma^{\text{своб}}}{n_D^2-1}(\alpha_2-\alpha_1)N_2^{2/3}. \tag{11.77}$$

(Здесь N_2 — число молекул соли в 1см^3 раствора).

На рис. 11.18 представлена зависимость смещения потенциала э к м ртути в водном растворе соли KI от $N_2^{2/3}$. Расчет по формуле (11.77) и экспериментальные данные довольно хорошо совпадают, что свидетельствует об адекватности теоретической формулы (11.77).

Из формулы (11.77) следует, что смещение потенциала э к м на разных металлах в одном и том же растворе неодинаково и обусловлено величиной поверхностного свободного заряда металла. Так, для галлия (поверхностное натяжение которого в водном растворе равно $\gamma_{\max} = 635$ эрг/см^2) величина $\sigma^{\text{своб}} = 47$ мкКл/см^2 против 39 мкКл/см^2 на ртути. Соответственно и напряженность электрического поля вблизи поверхности галлия выше, чем на ртути. Поэтому деформационная поляризация молекул вещества, прилегающих к поверхности галлия, $P_{\text{el}} = N_0\alpha E$ будет выше, и соответственно больше смещение $\Delta\chi_{max}$. Формула (11.77) это хорошо отражает. Рис. 11.13–11.14 также подтверждают этот тезис. На обоих металлах вблизи ТНЗ наблюдается отклонение зарядовых кривых от прямолинейности. На галлии это проявление больше, как указано выше, вследствие повышенной напряженности поля вблизи его поверхности.

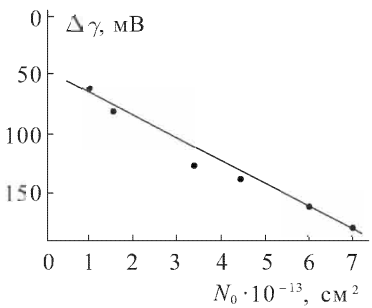


Рис. 11.18. Смещение точки нулевого заряда ртути в водных растворах KI разной концентрации

Рассмотрим дополнительно еще одно следствие основного уравнения (11.38) межфазного равновесия. Для системы металл–среда в точке э к м сразу следует, что

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi}\right)_{\text{э к м}} = -(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}}) = 0 \tag{11.78}$$

или

$$\sigma^{\text{своб}} = -\sigma^{\text{связ}} = \bar{p}^{\text{"}} = N_0\bar{p} = N_0\alpha E. \tag{11.79}$$

Поскольку в точке электрокапиллярного максимума электрическое поле E для данного металла постоянно, то очевидно, что при погружении незаряженного металла в ту или иную жидкость изменение его поверхностного заряда $\sigma^{\text{своб}}$ будет определяться лишь плотностью соприкасающейся с металлом жидкости N_0 и ее поляризуемостью α_s,

$$d\sigma^{\text{своб}} = -d\sigma^{\text{связ}} = E\alpha_s dN_0. \tag{11.80}$$

Запишем (11.80) в виде

$$\left(\frac{d\sigma^{\text{своб}}}{dN_0}\right) = \left(\frac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\Delta\chi}\right)\left(\frac{d\Delta\chi}{dN_0}\right) = \alpha_s E. \tag{11.81}$$

Но $\left(\dfrac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\Delta\chi}\right)_{\sigma=0} = C_e = K_e$ (т. е. дифференциальная емкость электронного двойного слоя в точке э к м равна интегральной емкости

$$K = \sigma^{\text{своб}}/\Delta\chi). \tag{11.82}$$

Теперь (11.81) с учетом (11.82) примет вид

$$\left(\frac{d\Delta\chi}{dN_0}\right) = \frac{\alpha_s E}{C_e} = \frac{\alpha_s E}{K_e} = -\frac{4\pi\alpha_s\Delta\chi}{\varepsilon - 1}. \tag{11.83}$$

После разделения переменных и интегрирования в пределах, когда металл не соприкасается с жидкостью ($\Delta\chi = \Delta\chi^{M/V}$, $N_0 = 0$) и при контакте с жидкостью ($\Delta\chi = \Delta\chi^{M/S}$), получим окончательное уравнение

$$\Delta\chi^{M/S} = \Delta\chi^{M/V}\exp\left(-\frac{4\pi\alpha_s N_0}{\varepsilon - 1}\right), \tag{11.84}$$

поскольку $E = -\dfrac{\Delta\chi}{2}$, а $K_e = \dfrac{\varepsilon - 1}{4\pi z}$.

Для воды в контакте с ртутью (для которой скачок потенциала на границе с вакуумом вычислен по формуле (см. гл. 12) и равен $\Delta\chi^{M/V} = 3,13$ В из предположения, что $\varepsilon = n_D^2 \approx 2$, получаем скачок потенциала $\Delta\chi^{\text{Hg/H}_2\text{O}} \approx 1,6$ В, что хорошо согласуется с последующими расчетами и с данными, полученными на основе квантово-статистических моделей.

В заключение отметим, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, дополненное электростатической работой, вызванной поляризацией поверхностного слоя двух контактирующих жидких фаз, позволяет построить молекулярную термодинамику поверхностных явлений: получить обобщенное уравнение электрокапиллярности (см. (11.38), следствия из которого дают возможность определить поверхностный скачок потенциала на границе жидкость – газ (11.49), (11.50), жидкостной потенциал (11.61), уравнение электрокапиллярности (11.67), выражение для величины дифференциальной емкости двойного

электрического слоя границы металл – раствор (11.70), смещение потенциала электрокапиллярного максимума (11.77) и многое другое. Все эти соотношения непротиворечиво описывают зависимость поверхностных натяжения и заряда, емкости двойного слоя, скачка потенциала на межфазной границе от таких индивидуальных параметров жидкости, как поляризуемость, дипольный момент, показатель преломления, количество молекул в единице объема, которые ранее или вовсе не учитывались или им придавали второстепенное значение. Эвристическая ценность данной главы на этом не исчерпывается, поскольку приведенные соотношения открывают широкую перспективу для дальнейших исследований межфазных процессов.

ГЛАВА 12

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. (ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ)

Гальваническими элементами называются устройства, позволяющие получать электрический ток за счет химической реакции. Энергия, выделяющаяся в ходе химической реакции в гальваническом элементе, преобразуется непосредственно в электрическую энергию. Схема простейшего гальванического элемента представлена на рис. 12.1; она включает в себя два электрода из разных металлов, помещенных в раствор электролита. (Существуют и другие типы элементов, но мы здесь на них не будем останавливаться). При погружении электрода в раствор электролита между электродом и электролитом возникает электростатическая разность потенциалов (*электродный потенциал*), обусловленная образованием у поверхности электрода двойного электрического слоя. Величина электродного потенциала зависит от материала электрода; вследствие этого при погружении в электролит двух электродов из различных материалов величины электродных потенциалов этих электродов оказываются различными, следовательно, между электродами появляется разность потенциалов, или *электродвижущая сила* $\mathcal{E}$ (э. д. с.) Если теперь замкнуть эти электроды на внешнюю электрическую цепь, то в цепи возникает электрический ток (во внешней цепи ток осуществляется потоком электронов). На поверхности электродов при этом протекают химические реакции с выделением энергии; эти реакции обеспечивают поддержание разности потенциалов между электродами. Понятно, что разность потенциалов $\mathcal{E}$ на электродах гальванического элемента поддерживается до тех пор, пока не будут израсходованы вещества, участвующие в химических реакциях, т. е. пока в элементе не установится состояние термодинамического равновесия; после этого разность потенциалов уменьшается до нуля. В одних типах гальванических элементов процесс их разряда необратим: принудительно пропуская через элемент в обратном направлении ток от внешнего источника, нельзя обратить химические реакции на электродах и возвратить электрохимическую систему в исходное состояние, состоящую из электродов и раствора электролита. В отличие от этого существуют гальванические системы другого типа (к ним относятся, в частности, электрические аккумуляторы),

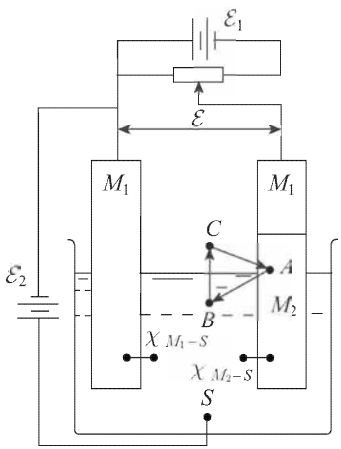


Рис. 12.1. Схема правильно разомкнутого гальванического элемента

которые в процессе заряда от внешнего источника электроэнергии накапливают энергию (в виде химической энергии системы), а в процессе разряда преобразуют химическую энергию в электроэнергию, отдаваемую во внешнюю цепь.

В качестве примера необратимого гальванического элемента можно привести так называемый *элемент Вольта*, в котором используются медный и цинковый электроды, погруженные в слабый раствор серной кислоты. Если включить этот элемент в электрическую цепь, то ток в цепи будет идти от медного электрода к цинковому; при этом цинк растворяется в кислоте, а на медном электроде выделяется водород. Если же попытаться осуществить процесс в обратном направлении, т. е. пропускать через электролит ток от внешнего источника электроэнергии, то в кислоте будет растворяться медный электрод, а на цинковом электроде будет выделяться водород. Следовательно, процесс в этом гальваническом элементе обратить не удается: поверхности электродов не возвращаются в исходное состояние.

Примером обратимого гальванического элемента является так называемый *элемент Даниэля–Якоби*, в котором используются медный электрод, погруженный в раствор сульфата меди ($CuSO_4$), и цинковый электрод, погруженный в раствор сульфата цинка ($ZnSO_4$); растворы могут быть разделены пористой водопроницаемой перегородкой для предотвращения перемешивания. При включении этого элемента в электрическую цепь ток идет от медного электрода к цинковому; при этом цинк растворяется в растворе электролита и, следовательно, его концентрация в растворе возрастает, тогда как медь из раствора сульфата меди осаждается на медном электроде и, следовательно, концентрация сульфата меди в растворе уменьшается. Если осуществить процесс в обратном направлении, пропуская через электролит электрический ток от внешнего источника, то процесс обращается: на цинковом электроде осаждается цинк, и концентрация сульфата цинка в растворе электролита уменьшается, а медный электрод растворяется, и концентрация сульфата меди в растворе электролита увеличивается. Если через этот гальванический элемент в обратном процессе пропустить то же количество электричества, которое отдано электролитом в прямом процессе, то электроды и растворы электролитов вернутся в состояние, соответствующее началу прямого процесса (разумеется, это утверждение справедливо с точностью до необратимых эффектов типа диффузии растворов электролитов через пористую перегородку).

Объектом термодинамического рассмотрения в этой главе будут лишь обратимые гальванические элементы. Подчеркнем, что под обратимым элементом имеется в виду такой гальванический элемент, в котором при изменении тока на противоположное на электродах происходят химические реакции, обратные реакциям, происходящим при протекании тока в прежнем направлении. Понятно, что условием обратимости процесса в гальваническом элементе является также отсутствие диффузии, теплопроводности, термодиффузии.

Важно отметить, что э. д. с. $\mathcal{E}$ обратимого гальванического элемента является функцией температуры и не зависит от величины заряда.

Примером гальванического элемента с высокой стабильностью величины э. д. с. при постоянной температуре является нормальный *элемент Вестона*, обеспечивающий постоянство и воспроизводимость э. д. с. в пределах 10^{-6} В. Нормальные элементы широко используются в измерительной практике в качестве лабораторного стандарта э. д. с. Положительный электрод элемента Вестона выполнен из ртути, покрытой слоем Hg_2SO_4, отрицательный электрод — из насыщенной амальгамы кадмия, [Hg (10 $\sim$ $\sim$ 14%) Cd], а электролитом является насыщенный раствор $CdSO_4$. Величина э. д. с. этого гальванического элемента при 20 °C равна 1,018300 В.

В электростатике показывается, что элементарная работа химической реакции, совершаемая обратимым гальваническим элементом, создающим на электродах э. д. с. $\mathcal{E}$, при увеличении заряда элемента от Z до $Z + dZ$, равна

$$dW' = -\mathcal{E}dZ, \tag{12.1}$$

знак минус показывает, что в процессе заряда (электролиза) работа производится над элементом.

Строго говоря, соотношение (12.1) определяет величину элементарной работы лишь в том случае, когда ток в цепи весьма мал. Эта оговорка является условием обратимости процесса в гальваническом элементе; в самом деле, если ток в цепи имеет конечное значение, то неизбежны необратимые потери энергии в виде джоулева тепловыделения внутри элемента.

Таким образом, в рассматриваемой системе (обратимый гальванический элемент) обобщенной силой является э. д. с $-\mathcal{E}$, а обобщенной координатой — заряд Z.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (2.18) для рассматриваемой системы записывается в виде

$$TdS = dU + pdV - \mathcal{E}dZ. \tag{12.2}$$

При неизменности объема системы это соотношение принимает вид

$$TdS = dU - \mathcal{E}dZ. \tag{12.3}$$

Система уравнений Максвелла (2.100) применительно к обратимому гальваническому элементу состоит всего из двух соотношений

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{\mathcal{E},p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{E}}\right)_{S,p} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{T,p,V} = -\frac{\partial T}{\partial \mathcal{E}}. \tag{12.4}$$

(Поскольку $\mathcal{E}$ зависит только от температуры и если T = const, то и $\mathcal{E}$ = const).

Рассмотрим, как изменяется внутренняя энергия U обратимого гальванического элемента с изменением заряда электродов при постоянной температуре (считаем при этом, что давление в системе неизменно, p = const, и изменение объема системы пренебрежимо мало, так что V = const).

Из уравнения (12.2) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T,V} + \mathcal{E}. \tag{12.5}$$

С учетом (12.4) это соотношение может быть записано в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{T,V} = \mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}. \tag{12.6}$$

Интегрируя (с учетом независимости $\mathcal{E}$ от температуры), получаем соотношение, позволяющее определить, насколько изменится внутренняя энергия обратимого гальванического элемента с изменением заряда этого элемента при $T = \text{const}$

$$U_2 - U_1 = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)(Z_2 - Z_1). \tag{12.7}$$

Поскольку мы рассматриваем систему в условиях, когда давление постоянно, а изменение объема системы пренебрежимо мало, то из определения энтальпии $H = U + pV$ очевидно, что в этих условиях

$$H_2 - H_1 = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)(Z_2 - Z_1) \quad \text{или} \quad Q_p = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)\Delta Z. \tag{12.8}$$

Заменяя в уравнении (12.8) значение ΔZ с помощью закона Фарадея ($Z = neN_A = nF$, (где F — число Фарадея, а n — число элементарных зарядов, принимающих участие в электронном процессе)), получаем

$$Q_p = -nF\left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right), \tag{12.9}$$

здесь Q_p относится уже к одному молю.

Уравнение (12.9) носит название *уравнения Гиббса–Гельмгольца* для гальванического элемента и позволяет решить важную задачу измерения величины теплового эффекта химической реакции без использования калориметрических методов. Если рассматриваемая химическая реакция может быть использована для создания гальванического элемента, то, измерив э. д. с. этого элемента $\mathcal{E}$ в качестве функции температуры (при неизменном атмосферном давлении), можно по этим данным с помощью уравнения (12.9) вычислить величину теплового эффекта реакции Q_p . Поскольку в процессе измерений величины э. д. с. используются достаточно прецизионные потенциометрические методы, то точность этих измерений весьма высока. Результаты расчета величины Q_p по уравнению (12.9) хорошо согласуются с прямыми измерениями Q_p в трудоемких термохимических экспериментах, выполняемых калориметрическими методами.

В качестве примера рассчитаем величину Q_p для реакции, протекающей в элементе Даниэля – Якоби. Измерения э.д.с. при температуре 273 К дают $\mathcal{E} = 1,0934$ В, а $\dfrac{d\mathcal{E}}{dT} = -0,000453$ В/К. Подставляя эти значения в уравнение

(12.9), находим $Q_p = -235$ кДж/моль; калориметрические измерения дают для этой реакции $Q_p = -232$ кДж/моль.

Таким образом, вся термодинамика гальванического элемента практически сосредоточена в результатах измерения э. д. с. $\mathcal{E}$ и производной $\mathcal{E}$ по температуре $\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ гальванического элемента. Поскольку эта величина является определяющей в понятии электродвижущих сил гальванического элемента, попытаемся раскрыть ее физический смысл.

Большинство химических реакций осуществляется в результате взаимодействия (переноса или обобществления) электронов реагирующих веществ (существует также класс реакций, реализуемых путем переноса незаряженных атомов или атомных групп). При термодинамическом рассмотрении этих взаимодействий учитываются лишь исходное и конечное состояние (закон Гесса) системы реагирующих нейтральных веществ; промежуточные состояния исчезают из рассмотрения, так как по условию электронейтральности все появившиеся промежуточные заряженные частицы (или свободные радикалы) так или иначе переходят в нейтральное состояние.

В электрохимическом элементе эти взаимодействия разнесены в пространстве и реализуются вблизи поверхности электродов. Высокая напряженность электрического поля свободных электронов металла, вылетевших за пределы его поверхности ($E \approx 10^7 \div 10^8$ В/см), способна не только деформировать внутримолекулярные связи, но и перевести их в возбужденные или ионные состояния. Образовавшиеся таким образом фрагменты вступают в реакцию взаимодействия с вылетевшими за пределы поверхности металла электронами, приводя к образованию нейтральных и аналитически определяемых продуктов реакции.

В настоящее время показано, что сольватированный электрон является такой же самостоятельной частицей, что и любые другие реагирующие вещества. Поэтому в стехиометрические уравнения электрохимических реакций их следует внести в качестве равноправных участников реакции так, чтобы соблюдалось условие электронейтральности.

Э. д. с. элемента (представляющего собой разность потенциалов на концах электрохимической цепи (см. рис. 12.1)) складывается из трех скачков потенциала (если оба электрода помещены в общий раствор)

$$\mathcal{E} = \varphi_{M_1}^{M_2} + \chi_{M_2}^{S} + \chi_{S}^{M_1}, \tag{12.10}$$

где $\varphi_{M_1}^{M_2}, \chi_{M_2}^{S}, \chi_{S}^{M_1}$ — соответственно скачки потенциала на границах раздела двух металлов M_1/M_2, металл – раствор и раствор – металл. Если гальваническая цепь составлена из одинаковых металлов, то первый член уравнения (12.10) $\varphi_{M_1}^{M_2} = 0$ (т. к. в общем случае контактная разность потенциалов (к р п) равна разности работ выхода электрона из металлов M_1 и M_2 $\varphi_{M_1}^{M_2} = -\Delta W_e^{M_1/M_2}$) и э. д. с. определяется только работой переноса электрона с металла M_1 в раствор ($\chi_S^{M_1}$) и наоборот от раствора в металл M_2 ($\chi_{M_2}^{S}$),

т. е. полностью характеризуется природой реакций, протекающих на поверхности этих металлов. Поскольку реакция, происходящая в гальваническом элементе, представляет собой сумму полуреакций на каждом из электродов, соединенных между собой внешним проводником, то свободная энергия Гиббса превращения одного моля вещества в состоянии термодинамического равновесия и сопровождающаяся переносом по внешней цепи заряда в количестве zF согласно законам Фарадея, должна быть равна химическому сродству химической реакции $\Delta G_{\text{х р}}$. Следовательно

$$-\Delta G_{\text{х р}} = W = zF\mathcal{E} \text{ и в стандартных условиях } -\Delta G^0_{\text{х р}} = zF\mathcal{E}^0. \tag{12.11}$$

Это равенство справедливо только в том случае, когда измеренная величина э. д. с. $\mathcal{E}$ не содержит контактной разности потенциалов $\varphi^{M_2}_{M_1} = \Delta W_e^{M_1/M_2}$, поскольку последняя не является источником энергии.

Рассмотрим для примера наиболее простую электрохимическую цепь, состоящую из так называемого хингидронного электрода и электрода сравнения в виде водородного электрода. Хингидронный электрод находит широкое применение для определения кислотности (pH) среды. Хингидрон — это слаборастворимое эквимолекулярное соединение хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$. Эти вещества, которые обозначим для краткости Q и H_2Q, в присутствии водорода образуют окислительно-восстановительную систему

$$Q + H_2 \rightleftarrows H_2Q. \tag{A}$$

Константа равновесия этой реакции, а следовательно и э. д. с. могут быть записаны в виде

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0_f(H_2Q) - \Delta G^0_f(Q)}{RT} = -\frac{\Delta G^0_{\text{х р}}}{RT} = +\frac{zF\mathcal{E}^0}{RT}, \tag{12.12}$$

здесь учтено, что $\Delta G^0_f(H_2) = 0$.

Реализация хингидронно-водородного элемента очень проста. В сосуд, подлежащий измерению э. д. с. (или pH), насыпают небольшое количество хингидрона (до образования насыщенного раствора), опускают в раствор платиновую проволочку и соединяют с водородным электродом (платина, погруженная в слабый раствор кислоты и омываемая газообразным водородом). Обычно реакции, протекающие на электродах, представляют в виде

$Q + 2H^+ + 2e(Pt_1) \rightleftarrows H_2Q$ — на хингидронном электроде,

$2H^+ + 2e(Pt_2) \rightleftarrows H_2$ — на водородном электроде.

По закону Гесса тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями системы, поэтому вычитая из первой реакции вторую, получим суммарное уравнение реакции, протекающей в данном элементе,

учитывающей лишь исходные и конечные состояния этой системы и электроны, участвующие в реакции

$$Q + 2e(Pt_1) + H_2 \rightleftarrows H_2Q + 2e(Pt_2). \qquad (Б)$$

Функция Гиббса реакции (Б) для конечных и исходных веществ, находящихся в равновесии, запишется так:

$$\Delta G_{\text{х р.}} = \Delta G^0_{f(H_2Q)} - \Delta G^0_{f(Q)} + 2\mu_{t(Pt_2)} - 2\mu_{e(Pt_1)} - \Delta G^0_{f(H_2)} - RT\ln p_{H_2} =$$

$$= \mu^0_{H_2Q} + 2\mu_{e(Pt_1)} - \mu^0_Q - 2\mu_{e(Pt_2)} - \mu^0_{H_2} - RT\ln p_{H_2} = 0, \qquad (12.13)$$

поскольку $\mu^0_i = \left(\dfrac{\partial G^0_{f298}}{\partial n_i}\right)_{T,P} \cdot N_A$.

Химический потенциал электронов металла, как будет показано в дальнейшем, определяется работой выхода электрона из металла и скачком потенциала χ_e на межфазной границе, возникающего вследствие вылета электрона за пределы поверхности металла, т. е.

$$W = e\chi - \mu_e. \qquad (12.14)$$

Поскольку для данного элемента концевые металлы имеют одинаковую природу, $\varphi^{M_2}_{M_1} = W^{M_1} - W^{M_2} = 0$, то разность химических потенциалов будет равна разности электрических скачков потенциалов на границах Pt_1/S и Pt_2/S, т. е.

$$\mu_e(Pt_1) - \mu_e(Pt_2) = e\chi(Pt_2) - e\chi(Pt_1). \qquad (12.15)$$

Теперь (12.13) будет записано в виде

$$2e(\chi_{Pt_1} - \chi_{Pt_2}) = 2e\mathcal{E}^0 = -\Delta G^0_{\text{х р.}}. \qquad (12.16)$$

В стандартном состоянии (насыщенные растворы хинона и гидрохинона, давление газообразного водорода $p_{H_2} = 1$) э. д. с. этой реакции $\mathcal{E}^0 = [-85,62 - (-216,68)]/2 \cdot 96500 = +0,679$ В (приводимая в справочниках $\mathcal{E}^0 = +0,699$ В). Заметим здесь, что э. д. с. этого элемента является определением электродного потенциала, поскольку потенциал водородного электрода принят равным нулю.

Внесение в раствор кислоты смещает равновесие (Б), изменяя величину $\mathcal{E}$ вследствие изменения уровня энергии электрона в растворе.

К такому же типу гальванических элементов относится хлорно-водородный элемент (два идентичных Pt электрода погружены в один и тот же водный раствор HCl и омываются газообразными водородом и хлором (аналог топливного элемента (см. рис. 12.2)). Однако в этом элементе реакции окисления и восстановления разнесены на разные электроды.

Обычно эти реакции (полуреакции) на каждом из электродов записывают следующим образом:

$$\frac{1}{2}\mathrm{H}_2^g \rightleftarrows \mathrm{H}_{aq}^+ + e(\mathrm{Pt}_1) \text{ — процесс восстановления водорода,}$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cl}_2^g \rightleftarrows \mathrm{Cl}_{aq}^- - e(\mathrm{Pt}_2) \text{ — процесс окисления хлора,}$$

с суммарной реакцией

$$\frac{1}{2}H_2^g + \frac{1}{2}\mathrm{Cl}_2^g \rightleftarrows \mathrm{HCl}_{(aq)} + e(\mathrm{Pt}_2) - e(\mathrm{Pt}_1). \qquad \text{(В)}$$

Так же как и в предыдущем случае

$$\mu_e(\mathrm{Pt}_1) - \mu_e(\mathrm{Pt}_2) = e\chi(\mathrm{Pt}_2) - e\chi(\mathrm{Pt}_2).$$

Энергия Гиббса реакции (В) запишется следующим образом:

$$\Delta G_{\text{х. р.}} = \mu_e(\mathrm{Pt}_1) - \mu_e(\mathrm{Pt}_2) + \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{H}_2}^g - \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{Cl}_2}^g + \mu_{\mathrm{HCl}_{(aq)}}. \qquad (12.17)$$

Записав выражение для химических потенциалов водорода, хлора и хлористого водорода в виде

$$\mu_{\mathrm{H}_2}^g = \mu_{\mathrm{H}_2}^{0g} + RT\ln p_{\mathrm{H}_2},$$

$$\mu_{\mathrm{Cl}_2}^g = \mu_{\mathrm{Cl}_2}^{0g} + RT\ln p_{\mathrm{Cl}_2},$$

$$\mu_{\mathrm{HCl}_{(aq)}} = \mu_{\mathrm{HCl}}^{0g} + RT\ln a_{\mathrm{HCl}_{(aq)}},$$

и подставив эти выражения в (12.17), найдем связь э. д. с. этого элемента с концентрацией кислоты и парциальными давлениями водорода и хлора. Однако реакция образования HCl_{aq} протекает в жидкой фазе, поэтому необходимо учесть работу переноса газообразных хлора и водорода в водный раствор HCl. Известно, что процесс преодоления поверхностной энергии в воде газообразным водородом сопровождается поглощением энергии $\Delta G_s = -19,25$ кДж/моль $=$ $= 0,199$ эВ (такое же значение имеет скачок потенциала на границе вода – инертный газ, рассчитанный из величины поверхностного натяжения воды (см. табл. 11.1)). Предположим, что и молекулярному хлору для преодоления поверхностного натяжения воды потребуется затрата такой же энергии. Теперь реакцию (В) с учетом работы растворения газов и работы образования хлористого водорода можно записать так:

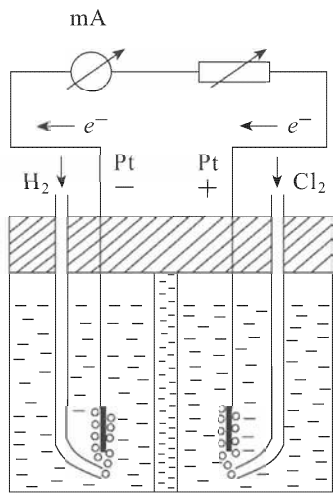


Рис. 12.2. Схема $\mathrm{H}_2 - \mathrm{Cl}_2$ элемента

$$\frac{1}{2}\mathrm{H}_2^g + \frac{1}{2}\mathrm{Cl}_2^g + 2\Delta G_s \rightleftarrows \mathrm{HCl}_{(aq)} - \Delta G_{f298}^0(\mathrm{HCl}). \qquad (12.18)$$

Подставляя в (12.18) выражения химических потенциалов всех участников реакции, получим уравнение э. д. с. хлорно-водородного гальванического элемента

$$\mathcal{E} = \mu^{0g}_{\mathrm{HCl}} + \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{HCl}_{(aq)}} + \frac{RT}{2F}\ln p^{g}_{\mathrm{H}_2} p^{g}_{\mathrm{Cl}_2} + 2\Delta G_s. \qquad (12.19)$$

Поскольку $\mu^{0g}_{\mathrm{HCl}} = \Delta G^0_{f298} = 95,3$ кДж/моль $= 0,98$ эВ, а $\Delta G_s = 0,199$ эВ, то подставляя эти численные значения в (12.19), получим окончательное уравнение для э. д. с. данного элемента:

$$\mathcal{E} = 1,37 + \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{HCl}_{(aq)}} + \frac{RT}{2F}\ln p^{g}_{\mathrm{H}_2} p^{g}_{\mathrm{Cl}_2}. \qquad (12.20)$$

Экспериментально измеренная величина э. д. с. этого элемента в стандартных условиях (при активности HCl равной единице и парциальных давлениях газообразных водорода и хлора равных также по единице) равна 1,36 В.

В случае разных металлов ΔG^0 химической реакции не будет равна электрической работе $-zF\mathcal{E}^0$, представленной через измеренную разность потенциалов, поскольку в эту величину $\mathcal{E}^0$ входит контактная разность потенциалов $\varphi^{M_2}_{M_1} = \Delta W_e^{M_1/M_2}/e$, не представляющая собой реальной работы.

В учебной литературе наиболее часто термодинамику такого равновесного гальванического элемента рассматривают на примере электрохимической цепи, составленной из водородного и хлорсеребряного электрода (серебро, покрытое труднорастворимой солью AgCl и погруженное в раствор, содержащий электролит с анионом Cl^-). Этот элемент записывают в условном виде следующим образом:

$$\mathrm{Ag|Pt,\ H_2|AgCl|Ag}. \qquad (\Gamma)$$

Данный элемент называют правильно разомкнутым элементом, поскольку на его концах расположены идентичные металлы (вертикальные черточки указывают на существование границы раздела между двумя фазами). Химическая реакция, протекающая в этом элементе, представляется следующим образом:

$$\mathrm{AgCl} + 0,5\mathrm{H_2} \rightleftarrows \mathrm{Ag} + \mathrm{HCl}. \qquad (Д)$$

Свободная энергия Гиббса для данной химической реакции по закону Гесса равна

$$\Delta G = \mu_{\mathrm{Ag}} + \mu_{\mathrm{HCl}} - \mu_{\mathrm{AgCl}} - \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{H_2}}. \qquad (12.21)$$

Запишем суммарное уравнение реакции (Д) с учетом электронов обоих металлов:

$$\mathrm{AgCl} + 0,5\mathrm{H_2} + e(\mathrm{Ag}) \rightleftarrows \mathrm{Ag} + \mathrm{HCl} + e(\mathrm{Pt}). \qquad (Д^*)$$

Свободная энергия этой химической реакции теперь будет иметь вид

$$\Delta G = \mu^0_{\mathrm{Ag}} + \mu^0_{\mathrm{HCl}} - \frac{1}{2}\mu^0_{\mathrm{H_2}} - \mu^0_{\mathrm{AgCl}} + \frac{1}{2}RT\ln p_{\mathrm{H_2}} + RT\ln a_{\mathrm{HCl}} + \mu_{e(\mathrm{Pt})} - \mu_{e(\mathrm{Ag})} =$$

$$= \mu^0_{\mathrm{Ag}} + \mu^0_{\mathrm{HCl}} - \frac{1}{2}\mu^0_{\mathrm{H_2}} - \mu^0_{\mathrm{AgCl}} + \frac{1}{2}RT\ln p_{\mathrm{H_2}} +$$

$$+ RT\ln a_{\mathrm{HCl}} + W_e^{\mathrm{Pt}} - e\chi_{(\mathrm{Pt})} - W_e^{\mathrm{Ag}} + e\chi_{(\mathrm{Ag})} = 0. \quad (12.22)$$

Учитывая (12.14) и принимая во внимание, что свободные энергии Гиббса образования Ag, H_2 в стандартных условиях равны нулю, уравнение (12.22) перепишем в виде

$$\Delta G = \Delta G^0_f(\mathrm{HCl}) - \Delta G^0_f(\mathrm{AgCl}) + RT\ln a_{\mathrm{HCl}} -$$

$$- RT\ln p^{1/2}_{\mathrm{H_2}} + e(\chi_{\mathrm{Ag}} - \chi_{\mathrm{Pt}}) + W_e^{\mathrm{Pt}} - W_e^{\mathrm{Ag}}. \quad (12.23)$$

Подставляя в (12.23) численные значения свободных энергий образования ($\Delta G^0_f(\mathrm{AgCl}) = -109,54$ кДж/моль и $\Delta G^0_f(\mathrm{HCl}) = -95,3$ Дж/моль), для стандартного состояния (при $p_{\mathrm{H_2}} = 1$, $a_{\mathrm{HCl}} = 1$) данной электрохимической системы получим выражение

$$\Delta G = 0,147 + e(\chi_{\mathrm{Ag}} - \chi_{\mathrm{Pt}}) + W_e^{\mathrm{Pt}} - W_e^{\mathrm{Ag}} = 0, \quad (12.24)$$

где ΔG выражено в эВ.

Измеренная разность потенциалов между платиновым и серебряным электродами равна $\mathcal{E}^0 = +0,222$ В. В этом случае разность работ выхода электрона из платины и серебра составит 0,369 эВ и довольно близка к $\Delta W^{\mathrm{Pt}}_{\mathrm{Ag}}$(к р п), приводимой в справочниках.

Другими словами, измерения э. д. с. гальванического элемента, составленного из разных металлов и погруженных в один и тот же раствор, дают также возможность определения работ выхода электрона из металла с довольно высокой точностью, поскольку э. д. с. гальванического элемента определяется с точностью до 1мВ.

При конструировании гальванических элементов, содержащих растворы неодинаковой природы или концентрации, пытаются исключить жидкостные или диффузионные потенциалы на границе двух соприкасающихся жидких фаз путем введения между ними так называемого *солевого мостика*. Солевой мостик, как правило, состоит из концентрированных растворов KCl, KNO_3 или других солей. Таким путем удается уменьшить (элиминировать) скачок потенциала на границах двух разнородных жидких фаз, но не ликвидировать полностью (см. разд. 11.8). В этом случае условная запись гальванического элемента будет выглядеть так:

$$M_1|S_1||S_2|M_2|M_1. \quad (12.25)$$

При условной записи гальванического элемента необходимо обращать внимание на знаки электродных потенциалов. Согласно Стокгольмской конвенции ИЮПАК, знак электродного потенциала определяется реакцией, протекающей на электроде. Положительный знак приписывается потенциалу того электрода, на котором происходит процесс восстановления,

и в условной записи гальванического элемента такой металл располагается справа. Э. д. с. элемента, записанного в таком виде будет представлять разность электродных потенциалов $\mathcal{E} = \varphi_{\text{правого}} - \varphi_{\text{левого}} > 0$. А поскольку $\Delta G_{\text{х р.}} = -z\mathcal{E}F < 0$ характеризует самопроизвольность процесса, то электрохимическая цепь, записанная таким образом, есть гальванический элемент, т. е. устройство, преобразующее энергию химической реакции в электрическую. Цепь, записанная наоборот, будет представлять электролизер, т. е. устройство, потребляющее электрическую энергию, потребную для прохождения химической реакции.

Измерение равновесной разности потенциалов предполагает отсутствие тока в измеряемой цепи. В случае присоединения вольтметра к электрохимической цепи ее эквивалентная схема будет иметь следующий вид (рис. 12.3), где $R_{\text{вх}}$ — входное сопротивление измерительного прибора. При замыкании элемента на вольтметр по цепи пойдет ток $I = \dfrac{\mathcal{E}}{R_{\text{вх}}}$. В результате этого потенциал левого электрода вследствие отвода электронов сместится в положительную сторону на величину $\Delta\varphi_1 = \varphi_1^0 - \varphi_1'$,

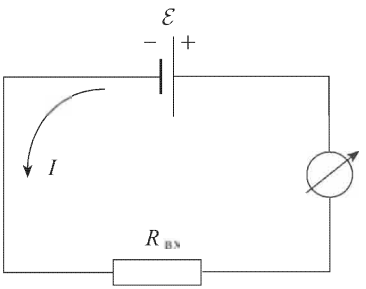


Рис. 12.3. Эквивалентная схема гальванического элемента

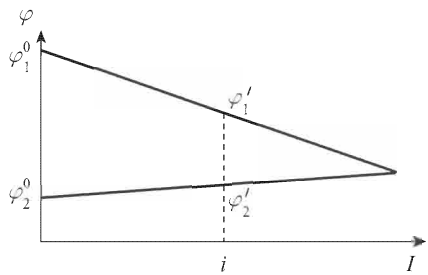


Рис. 12.4. Поляризация электродов под действием внешнего тока

а потенциал правого — в отрицательную сторону на величину $\Delta\varphi_2 = \varphi_2^0 - \varphi_2''$, как показано схематично на рис. 12.4.

В результате этого смещения (смещение потенциала под действием внешнего тока называется *поляризацией*) потенциалов электродов э. д. с. цепи не будет соответствовать равновесному значению э. д. с. элемента. Если же $R_{\text{вх}} \to \infty$, то величина тока, отбираемого вольтметром от элемента будет стремиться к нулю ($I \to 0$), и поляризация электродов сведется к минимуму. Таким образом, для измерения э. д. с. гальванических элементов (особенно с малыми площадями исследуемых электродов) должны применяться вольтметры с высоким входным сопротивлением (порядка $10^8 \div 10^{10}$ Ом). Очень часто в электрохимических экспериментах используют *компенсационный метод* измерения э. д. с. Его принципиальная схема изображена на рис. 12.5, из которого видно, что в результате замыкания аккумулятора на сопротивление R (реохорд) устанавливается линейное падение напряжения U.

Если часть этого напряжения снимать со скользящего контакта K и направлять навстречу (отрицательные клеммы аккумулятора и исследуемого гальванического элемента замкнуты накоротко) э. д. с. исследуемого элемента, то в случае равенства падения напряжения U_1 на сопротивлении R ток в измерителе I будет равен нулю. При известном U_1, становится известным и $\mathcal{E}_x$. Для того, чтобы знать U_1 в каждой точке сопротивления (реохорда), вместо $\mathcal{E}_x$ включают $\mathcal{E}_{эт}$ (обычно это элемент Вестона с известной и очень стабильной величиной $\mathcal{E}_{эт} = 1,018$ В) и проводят предварительную калибровку реохорда. Если положение скользящего контакта на реохорде при измерении E_x равно l_x, а на элементе Вестона $l_{эт}$, то $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{эт}(l_{эт}/l_x)$.

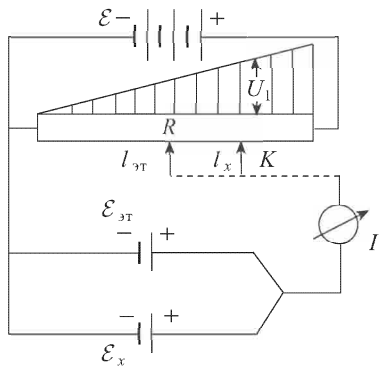


Рис. 12.5. Компенсационная схема измерения ЭДС гальванического элемента

ГЛАВА 13

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

По возникшим еще в конце XIX в. представлениям система металл – электролит подразделяется на три области:

а) *металл — область постоянного потенциала* (по модели Друде — это средний электростатический потенциал

$$\langle\varphi\rangle = V^{-1}\int \varphi(\mathbf{r})\,dr, \tag{13.1}$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал в точке $\mathbf{r}$ периодической решетки металла, V — объем металла; интегрирование ведется по этому объему);

б) так называемый *плотный* или *гельмгольцев слой*, возникающий в результате того, что заряженный электрод притягивает ионы противоположного знака (неспецифическая адсорбция);

в) *диффузный, размытый слой ионов*, образовавшийся вследствие термического броуновского движения последних. Теория этого слоя заложена Гуи и Чепменом на основе статистической механики заряженных ионов в бесструктурном диэлектрике с постоянной диэлектрической проницаемостью. В электрохимических процессах диффузная часть обычно второстепенна, так как падение потенциала в ней даже в разбавленных растворах электролитов на порядок меньше, чем в плотной части, а в концентрированных растворах ее практически нет.

Есть разные мнения о факторах, ответственных за возникновение плотной части. Большинство авторов придерживается модели, предложенной еще Гельмгольцем. В ней плотная часть ДЭС заключает в себе монослой адсорбированных на поверхности металла молекул растворителя, и свойства металла включаются в теорию в виде модели плотного слоя, а именно через эффективную диэлектрическую проницаемость, которая некоторым образом отражает взаимодействие металла с растворителем. В моделях этого типа не учитывается ни электронное строение и дискретность структуры металла, ни взаимодействия металла с молекулами растворителя и молекул растворителя друг с другом.

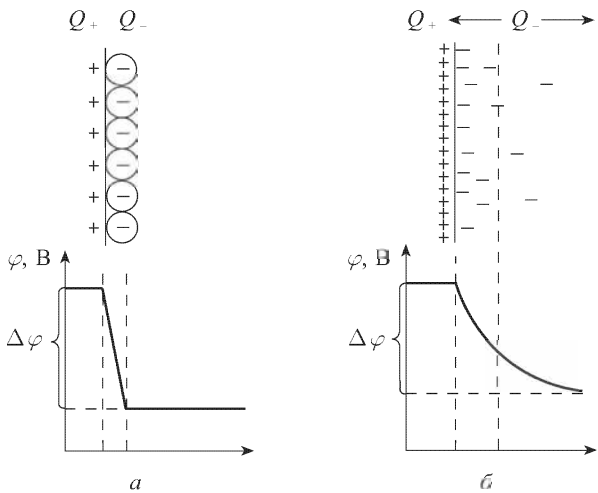
Френкелем и Райсом была предложена иная модель плотной части ДЭС, где главная роль отводилась не молекулам растворителя, а электронам металла. Длительное время она не привлекала внимания электрохимиков и была фактически забыта. И лишь будучи сформулированной заново Р. Салемом, возбудила резко возрастающий интерес. В настоящее время в рамках этих представлений уже описан качественно и количественно довольно широкий круг явлений. Развитая Р. Салемом теория построена на применении модели «желе» с помощью пробных функций, которые, будучи экспоненциально затухающими вне металла, значительно лучше соответствуют решению квантовомеханической задачи.

В связи с трудностями интерпретации поверхностных явлений в первом приближении целесообразно использовать простые феноменологические

представления и определить с их помощью ту группу параметров, которые формируют основные свойства межфазной поверхности. В данной главе на основе фундаментальных принципов и уравнений электростатики иллюстрируется возможность описания некоторых основных свойств ДЭС границы раздела металл – электролит. Однако сначала необходимо проанализировать физические предпосылки, лежащие в основе указанных выше представлений и кратко изложить их теорию.

13.1. Модель Гельмгольца – Гуи – Чепмена – Штерна – Грэма

Развитие представлений Гельмгольца о существовании на границе раздела фаз двух противоположно заряженных слоев (рис. 13.1, *а*) проследим лишь фрагментарно. Сначала Гуи и Чепменом, а затем Штерном и Грэмом эти представления были несколько усложнены (рис. 13.1, *б*)



а *б*

Рис. 13.1. Распределение заряда и потенциала: *а* — по Гельмгольцу; *б* — по Гуи – Чепмену

с целью объяснить наблюдаемое в эксперименте влияние концентрации электролита и специфической адсорбции ионов на параметры плотной части ДЭС. Скачок потенциала в плотной части ДЭС записывают в виде

$$\Delta\varphi = \Delta\psi + \Delta\chi. \tag{13.2}$$

Здесь $\Delta\psi = \dfrac{4\pi h\sigma}{\varepsilon}$ — скачок потенциала, обусловленный зарядом электрода, σ (h и ε — соответственно толщина и диэлектрическая проницаемость плотного слоя, непосредственно в эксперименте не измеряемые),

а $\Delta\chi$ — скачок потенциала, связанный с ориентацией адсорбированных диполей воды, который, согласно законам электростатики записывается в виде

$$\Delta\chi = 4\pi N_s p_s \langle\cos\theta\rangle, \tag{13.3}$$

где N_s — число адсорбированных на единице поверхности молекул растворителя, p_s — дипольный момент молекулы и $\langle\cos\theta\rangle$ — среднее значение косинуса угла θ между нормалью к поверхности и направлением вектора дипольного момента p_s.

Кроме того, поскольку адсорбированные молекулы образуют прослойку изолятора между двумя проводниками, образовавшийся конденсатор должен иметь соответствующую емкость

$$K = \varepsilon/4\pi h. \tag{13.4}$$

В уравнении (13.4) расстояние между обкладками конденсатора h обычно полагают равным $h = d_s + r_i$ или $h = d_s$ (где d_s — диаметр молекулы растворителя и r_i — радиус иона).

Неоднократно предпринимались попытки расшифровать молекулярную структуру плотного слоя. При этом исходили из предположения, что диполи растворителя в приповерхностном слое ориентированы положительным концом диполя к металлу, а отрицательным — от него. В других работах были выделены свободно ориентирующиеся ассоциаты, молекулы воды и хемосорбированные молекулы. В результате для интегральной емкости плотного слоя была получена довольно сложная формула, включающая несколько неопределяемых параметров. Аналогичные модели, в которых, однако, ориентация диполей рассчитывалась по Больцману, были использованы для апротонных растворителей, не склонных к ассоциациям. Были предложены модели, постулирующие не два (как выше), а три возможных состояния молекулы растворителя: диполи двух молекул расположены перпендикулярно к электроду, а одной — параллельно, а также модели, в которых адсорбированные молекулы трактовались как смесь мономеров с димерами. При этом учитывалась возможность ориентации диполей в трех направлениях.

Однако представление о существовании резкой границы раздела между металлом и раствором электролита приводит к противоречию с опытными данными о емкости ДЭС, так как емкость плотного слоя должна выражаться через функцию диэлектрического отклика всей контактной системы металл – раствор, зависящей как от свойств растворителя в диффузной области, так и от свойств электронной структуры металла. В связи с этим, а также для разрешения проблемы гальвани- и вольта-потенциалов, Фрумкин и Эршлер предложили ввести в уравнение связи потенциала нулевого заряда с работой выхода поправки на поверхностные скачки потенциала в металле $\delta\chi^M$ и в адсорбционном слое $\delta\chi^S$. Однако отсутствие удовлетворительных методов расчета или априорного предсказания этих величин оставляет проблему скачка потенциала в рамках традиционного подхода

открытой. Чтобы прояснить ситуацию, сначала проанализируем некоторые экспериментальные факты, способные в какой-то степени раскрыть природу возникновения скачка потенциала на границе раздела металл – среда.

13.2. Потенциал точки нулевого заряда (ТНЗ)

При погружении металла в раствор между объемом металла и объемом раствора электролита возникает разность потенциалов φ_{M-S}, являющаяся важнейшей характеристикой ДЭС. Общеизвестно, что абсолютные значения φ_{M-S} не могут быть измерены, так как в эксперименте всегда определяется разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения. Поскольку однозначно разделить φ_{M-S} на ее составляющие невозможно, постольку приводимые в литературе значения φ_{M-S}, определенные по отношению к тому или иному электроду сравнения, сами по себе не могут быть использованы для анализа свойств ДЭС. Однако от них можно перейти к разности ТНЗ двух фиксированных металлов M_1 и M_2, погруженных в один и тот же электролит.

Рассмотрим электрическую схему измерения потенциалов цепи: два разнородных металла, помещенных в одну и ту же среду $(M_1|S|M_2|M_1)$, изображенную на рис. 12.1.

Будем считать, что металлы M_1 и M_2 поддерживаются при потенциалах нулевого заряда относительно раствора S с помощью вспомогательного электрода и ЭДС батарей E_1 и E_2 (компенсационный метод поддержания равновесия). Совершая обход по часовой стрелке, получим

$$\Delta\varphi_s^{M_1-M_2} = \varphi_{M_2-M_1} + \varphi^0_{M_2-S} - \varphi^0_{M_1-S}. \tag{13.5}$$

Слева стоит разность потенциалов $\Delta\varphi_s^{M_1-M_2}$, непосредственно измеряемая в эксперименте, а справа — скачки потенциалов соответственно на границе металл — металл и металл — раствор, значения которых неизвестны. Чтобы исключить их, заменим раствор S на вакуум V. В этом случае измеряемая разность потенциалов $\Delta\varphi_V^{M_2-M_1}$, при которой ток во внешней цепи отсутствует, равна контактной разности потенциалов $\Delta\varphi_{\text{крп}}^{M_2-M_1}$, и по аналогии с (13.5) имеем

$$\Delta\varphi_{\text{крп}}^{M_2-M_1} = -(\varphi_{M_2-M_1} + \varphi_{M_2-V} - \varphi_{M_1-V}). \tag{13.6}$$

Исключая из (13.5) и (13.6) $\varphi_{M_2-M_1}$, получим

$$\Delta\varphi_s^{M_2-M_1} = \Delta\varphi_{\text{крп}}^{M_2-M_1} + (\varphi_{M_1-V} - \varphi^0_{M_1-S}) - \\ - (\varphi_{M_2-V} - \varphi^0_{M_2-S}) = \Delta\varphi_{\text{крп}}^{M_2-M_1}. \tag{13.7}$$

Поскольку разности потенциалов в каждой из скобок представляют скачки потенциала на границе раствор–вакуум φ_{S-V} (см. рис. 12.1) и имеют разные знаки, то окончательно

$$\Delta\varphi_s^{M_2-M_1} = \Delta\varphi_{\text{крп}}^{M_2-M_1}, \tag{13.8}$$

т. е. разность потенциалов нулевого заряда (ТНЗ) двух металлов не зависит от природы среды, соприкасающейся с этими металлами.

Ниже приведены данные $\Delta\varphi_s^{M_2-M_1}$ для ртути и висмута в разных растворителях: в воде — 0,18, в диметилформамиде — 0,18, в диметилсульфоксиде — 0,19, в ацетонитриле — 0,175, в метаноле — 0,18, в этаноле — 0,19 и в этиленгликоле — 0,19 В. Из этих данных видно, что для всех семи растворителей величина $\Delta\varphi_s^{\text{Hg}-\text{Bi}}$ лежит в интервале $0,18 \pm 0,1$ В, т. е. действительно остается постоянной.

В табл. 13.1 приведены значения $\Delta\varphi_s^{\text{Hg}-M_2}$ для ряда металлов, причем в одном случае в качестве растворителя использована H_2O *при комнатной* температуре, а в другом — расплав соли LiCl–KCl при 450 ° С.

Таблица 13.1

Среда	Ag	Bi	Cd	Ga	In	Pb	Sn	Tl	Zn
Вода *)	0,47	0,18	0,54	0,51	0,46	0,37	0,18	0,51	0,48
Расплав	0,47 **)	0,20	0,53	0,47	0,44	0,37	0,19	0,56	0,45

*) Для водных растворов значения ТНЗ получены путем усреднения экспериментальных данных.

**) В данные внесены поправки на температурный эффект.

Для всех металлов значения $\Delta\varphi_s^{\text{Hg}-M_2}$ в воде и в расплаве совпадают с очень хорошей точностью. Эти результаты экпериментально подтверждают факт независимости $\Delta\varphi_s^{M_2-M_1}$ от природы растворителя. С другой стороны, они свидетельствуют о том, что разность потенциалов ТНЗ двух металлов практически не зависит от температуры. Таким образом, механизм возникновения скачка потенциала металл – среда формируется скорее всего электронными подсистемами обеих соприкасающихся фаз. Стоящая слева в формуле (13.6) контактная разность потенциалов формируется электронами металлов в отсутствии раствора S и, следовательно, не зависит от его природы. Скачки же потенциалов $\varphi^0_{M_1-S}$ и $\varphi^0_{M_2-S}$, стоящие справа в формуле (13.5), возникают (по общепринятым представлениям) в результате ориентации диполей молекул растворителя; причем разность их всегда равна к р п. Чтобы объяснить этот факт, нужно указать механизм «подстройки» под к р п молекул растворителя (или расплава), причем такой, который бы не зависел от природы этих молекул. (Именно это и не обеспечивается моделями Гельмгольца – Гуи – Чепмена – Штерна – Грэма).

В электронных моделях Френкеля и Райса равновесие устанавливается по электрону, а межфазный потенциал определяется разностью химических потенциалов электрона в сопряженных фазах

$$\Delta\chi^{M-S} = \mu_e^M - \mu_e^S. \tag{13.9}$$

Разность потенциалов, возникающую при контакте двух металлов в вакууме, называют вольта-потенциалом или контактной разностью потенциалов (к р п). Ответ на вопрос «В какой мере контактный потенциал определяет электродвижущую силу гальванического элемента, в котором те же металлы используются в качестве электродов?» составляет суть проблемы Вольта. В течение XIX столетия мнения физиков и химиков по этому вопросу расходились. Физики склонялись к контактной теории возникновения скачка потенциалов, химики утверждали, что возникновение разности потенциалов между двумя металлами возможно лишь при наличии химической реакции на межфазной границе металл – раствор. И те и другие находили тому экспериментальное подтверждение. Так, группа металлов, контакт между которыми (ртуть – висмут, ртуть – серебро и др. (см. табл. 13.1)) в растворах, расплавах электролитов подтверждает контактную теорию Вольта. Однако такие пары металлов, как галлий – ртуть или индий – ртуть этой теории не следуют. Существующие объяснения этого явления наличием такого расплывчатого понятия как «лиофильность – лиофобность» теоретически не обоснованы и не всегда оправданы.

В последние годы область непосредственного контакта металла с окружающей средой (в основном — вакуума) получила свое физическое обоснование лишь благодаря успехам в области теории неоднородного электронного газа металла, основанной преимущественно на методе функционала электронной плотности. Применимость данного метода для границы металл – жидкость весьма затруднительна, поскольку сама жидкость также обладает ориентированным слоем поверхностных молекул, ответственных за возникновение скачка потенциала со стороны жидкой фазы. Однако несомненно, что на этой границе не последнее влияние оказывает плотность электронного газа металла и ее распределение вблизи поверхности («электронные хвосты»). В связи с трудностями интерпретации поверхностных явлений в первом приближении целесообразно использовать простые феноменологические представления и определить с их помощью ту группу параметров, которые формируют свойства поверхности и ее электрические характеристики. Основываясь на фундаментальных законах электростатики, можно безмодельно описать межфазную границу металл – раствор и ответить на главный вопрос — какие факторы и в какой степени формируют скачок межфазного потенциала, т. е. решить проблему Вольта.

Рассмотрим феноменологически электростатику этой границы с привлечением основных положений квантовой статистики.

Перемещение электрона из глубины металла в пространство снаружи металла вблизи его поверхности, влекущее за собой возникновение скачка электрического потенциала, в первом приближении не требует точного

знания процессов рассеяния, обусловленных периодичностью расположения атомов кристаллической решетки металла, по крайней мере для простых металлов, и описывается хорошо себя зарекомендовавшей квантовой моделью свободных электронов Друде – Лоренца – Зоммерфельда. Для общего понимания условий возникновения скачка потенциала на поверхности металла в первом приближении можно пренебречь вкладом от внутренних периодических потенциалов.

Поскольку из термодинамических соображений (см. выше) было уже показано, что разность потенциалов двух незаряженных металлов определяется разностью их работ выхода, то этот тезис постараемся качественно подтвердить на основе представлений о свободном электронном газе, игнорируя зонную структуру металла.

При прохождении двойного электрического слоя потенциал испытывает скачок

$$d(\chi_2 - \chi_1) = -\frac{4\pi\sigma_e}{\varepsilon_m}\,dz = -\frac{4\pi e n^{2/3}}{\varepsilon_m}\,dz = -4\pi e n^{2/3} z. \qquad (13.10)$$

(здесь χ_2, χ_1 соответственно потенциалы на обеих плоскостях (обкладках) двойного слоя, σ_e — поверхностная плотность заряда, z — толщина двойного слоя, n — электронная плотность). Для того, чтобы вылететь за пределы металла, электрон должен обладать кинетической энергией не меньшей, чем $(W + \varepsilon_F)$ (работа выхода и энергия Ферми). Поскольку W составляет величину порядка нескольких электронвольт, от фермиевского распределения, записанного в пространстве волновых векторов ($\mathbf{k}$) в виде

$$f(\mathbf{k}) = \{\exp[\hbar^2 k^2/2m - e\Delta\chi - \varepsilon_F]/k_\mathrm{B}T + 1\}^{-1} \qquad (13.11)$$

перейдем к больцмановскому асимптотическому выражению

$$f(\mathbf{k}) = \exp[-\hbar^2 k^2/2m + e\Delta\chi - \varepsilon_F]/k_\mathrm{B}T. \qquad (13.12)$$

(Здесь $\hbar^2 k^2/2m$ и ε_F соответственно кинетическая энергия электрона и уровень Ферми в металле).

Теперь запишем (13.10) в безразмерном виде с учетом (13.12), перейдя от переменной dz к переменной dk_z (везде далее нижний индекс будем опускать, помня, что все рассуждения ведутся в пространстве нормальной составляющей вектора $\mathbf{k}$):

$$d\Delta\widetilde{\chi} = \frac{4\pi e^2}{k_\mathrm{B}T\varepsilon_m}\int\limits_k^\infty k^2 f(k)\frac{dk}{k^2(3\pi^2)^{1/3}} = \frac{4\pi e^2 \exp(\Delta\widetilde{\chi} + \widetilde{\varepsilon}_F)}{k_\mathrm{B}T\varepsilon_m(3\pi^2)^{1/3}}\int\limits_k^\infty \exp(-ak^2)\,dk, \qquad (13.13)$$

здесь $\Delta\widetilde{\chi} = \dfrac{e\Delta\chi}{k_\mathrm{B}T}$, $\widetilde{\varepsilon}_F = \dfrac{\varepsilon_F}{k_\mathrm{B}T}$, $a = \dfrac{\hbar^2}{2mk_\mathrm{B}T}$, $dz = -\dfrac{dk}{(3\pi^2)^{1/3}k^2}$, которое

после разделения переменных и интегрирования при учете, что работа выхода равна

$$W = \hbar^2 k^2/2m - \varepsilon_F, \tag{13.14}$$

получает вид

$$\Delta\chi = W - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{1/3}\varepsilon} \sqrt{2\pi m/\hbar^2 k_B T} + \text{const.} \tag{13.15}$$

Из (13.15) следует, что поверхностный скачок потенциала определяется работой выхода электрона в окружающую металл среду с точностью до некоторой постоянной, что не позволяет провести количественное сравнение с экспериментом. Однако качественный результат налицо — поверхностный скачок потенциала в основном зависит от работы выхода электрона.

13.3. Работа выхода

Остановимся на определении работы выхода, поскольку этот важный параметр электронного распределения будет встречаться и ниже. Запишем работу выхода электрона (впоследствии просто — работа выхода) как разность энергии электрона в нейтральном кристалле E_N и в кристалле с недостатком одного электрона E_{N-1} в некоторой точке $\mathbf{r}_i$. Однако в этой точке, вследствие удаления электрона, возникнет электростатический потенциал $\varphi(\mathbf{r}_i)$. Тогда работа выхода запишется как

$$W_i = [E_{N-1} + e\varphi(\mathbf{r}_i)] - E_N. \tag{13.16}$$

Для одного электрона разность $E_N - E_{N-1} = \mu_e$, т.е. равна химическому потенциалу электрона. Исходя из этого, можно записать, что

$$W_i = e\varphi(\mathbf{r}_i) - \mu_e. \tag{13.17}$$

Если бы не было искажений в распределении заряда в поверхностных ячейках, то минимальная энергия, необходимая для перемещения электрона из глубины металла в точку снаружи металла вблизи его поверхности была бы равна

$$W = 0 - \varepsilon_F = -\varepsilon_F. \tag{13.18}$$

Поскольку электроны удерживаются в металле, для их извлечения необходимо совершить некоторую работу; и, следовательно, энергия ε_F должна быть отрицательна. Это не противоречит тому, что в теории свободных электронов $\varepsilon_F = h^2 k_F^2/2m > 0$. Просто в теориях, предназначенных для расчета объемных характеристик и использующих модель бесконечного металла, выбор аддитивной постоянной в электронной энергии остается совершенно произвольным; здесь этот выбор осуществлен в предположении, что энергия низшего электронного уровня равна нулю. При таком выборе для удержания электронов внутри металла потенциальная энергия электрона

снаружи кристалла должна быть большой положительной величиной (больше ε_F). Здесь мы, однако, воспользовались традиционным в электростатике выбором аддитивной постоянной — потенциал считается равным нулю на больших расстояниях от металлического образца. Значение этой константы несущественно при определении объемных характеристик, но при сравнении энергии электронов внутри и снаружи кристалла необходимо либо явно учесть такое слагаемое, либо отказаться от предположения, что потенциал равен нулю вдали от металла. В самом деле, условием отсутствия суммарного заряда на поверхности кристалла является выражение $0 = \int \delta \rho dz$ (где ρ — объемная плотность заряда), которое не приводит к появлению электрического поля. Однако эмиссия электронов за пределы кристаллической решетки создает возможность появления такого заряда, и потенциал будет стремиться не к нулю, а к некоторой величине W_s, равной работе переноса электронов через образовавшийся двойной слой (см. рис. 13.2).

Работу W_s, совершаемую полем двойного слоя, необходимо прибавить к выражению (13.18), определяющему работу выхода без учета возникно-

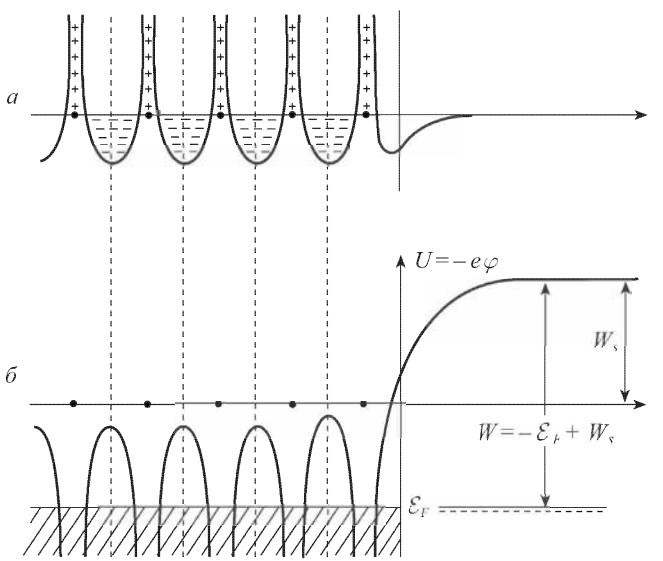


Рис. 13.2. Плотность электрического заряда вблизи поверхности кристалла (*а*) и распределение потенциала (*б*)

вения двойного слоя. Истинная работа выхода теперь дается выражением

$$W = -\varepsilon_F + W_s. \tag{13.19}$$

В уравнениях (13.19) и (13.17) оба слагаемых правой части отсчитываются от разных и произвольных уровней нулевого потенциала. Если взять

в качестве начала отсчета средний электростатический потенциал φ в объеме кристалла, равный

$$\varphi = V^{-1} \int \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{13.20}$$

где V — объем кристалла и интегрирование ведется по этому объему, то скачок потенциала и химический потенциал можно отсчитывать от этого уровня и записать в виде поверхностного (χ) и химического потенциалов

$$\chi = \varphi(\mathbf{r}) - \varphi; \quad \mu_e^* = \mu_e - e\varphi. \tag{13.21}$$

Таким образом, работа выхода теперь будет выражаться как

$$W_s - \varepsilon_F = W = e\chi - \mu_e^*. \tag{13.22}$$

В дальнейшем надстрочный индекс * в символе химического потенциала будем опускать, помня, что химический потенциал отсчитан от усредненного электростатического потенциала в объеме металла и не равен энергии Ферми. Ясно, конечно, что абсолютная величина работы выхода от этого

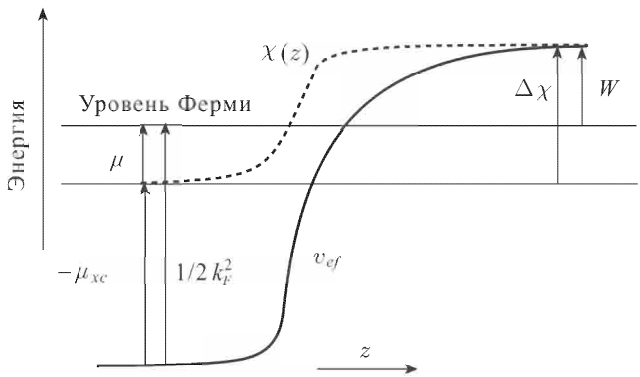


Рис. 13.3. Схематическое изображение потенциалов μ_e и $e\chi$ вблизи поверхности металла

не изменится, однако численные величины химического и поверхностного скачка потенциалов претерпят значительные изменения. Это положение иллюстрирует рис. 13.3.

Из формулы (13.22) видно, что работа выхода состоит из двух компонент: объемной, выраженной химическим потенциалом μ_e и поверхностной $e\chi$, представляющей собой электростатический барьер.

Поскольку химический потенциал является объемной характеристикой и не зависит от свойств поверхности, то, согласно формуле (13.22), при постоянстве температуры работа выхода линейно связана с поверхностным скачком потенциала и существенным образом зависит от природы контактирующей с металлом среды. Так, например, работа выхода электрона

из ртути в вакуум равна 4,52 эВ, а из ртути в воду $\sim 2,95-3,05$, в метанол $\sim 3,6$, в этанол $\sim 3,75$, в диметилформамид $\sim 3,95$ эВ. Разность $\Delta W_e = W_e^V - W_e^S$ является характеристикой среды и определяет ту часть работы, которая непосредственно связана с сольватацией электрона при эмиссии последнего в данную среду. На примере контакта ртути с водой и вакуумом видно, что разность работ переноса электрона из ртути в вакуум и из ртути в воду составляет $\Delta W_e = W_e^V - W_e^S \approx 1,47 \div 1,57$ эВ и примерно равна величине свободной энергии гидратации электрона $\Delta G_{\text{гидр}} = -1,57$ эВ, вычисленной на основе термодинамического цикла (см. гл. 7).

Теперь на основе вышесказанного очевидно, что разность работ переноса электрона из металла в вакуум и из металла в ту или иную среду представляет собой работу переноса электрона из вакуума в данную среду, т. е. работу сольватации (гидратации). А поскольку она не зависит от природы металла, то имеем возможность на основе (13.15) записать следующее равенство:

$$W_{M_2} - W_{M_1} = e\chi_{\text{ТНЗ}}^{M_2-S} - e\chi_{\text{ТНЗ}}^{M_1-S} = \Delta\varphi_{\text{кгп}}^{M_2-M_1}, \tag{13.23}$$

подтверждающее полученное ранее термодинамическое равенство (13.7).

Поскольку электрохимический потенциал электрона является объемной характеристикой металла и не зависит от природы контактирующей с ним среды, постольку справедливо равенство

$$W^{M/V} - e\chi^{M/V} = W^{M/\text{H}_2\text{O}} - e\chi^{M/\text{H}_2\text{O}}. \tag{13.24}$$

На основе значений работ выхода из ртути в вакуум и в воду и рассчитанного по электронно-статистической модели (см. следующий раздел) скачка потенциала на границе ртуть – вакуум ($\Delta\chi^{\text{Hg}-V} = 3,13$ В), рассчитаем скачок потенциала на границе ртуть – водный раствор поверхностно-инактивного вещества

$$\chi^{M/\text{H}_2\text{O}} = (W^{M/V} - W^{M/\text{H}_2\text{O}} - e\chi^{M/V})/e \approx 1,55\ \text{В}. \tag{13.25}$$

Показательно, что расчет по термодинамической формуле (11.84) приводит к такой же величине скачка потенциала на границе ртуть – водный раствор.

13.4. Электронные свойства поверхности металлов

Из анализа предыдущих разделов стало вполне очевидным, что большинство электрохимических явлений находятся под влиянием свойств металлической стороны межфазной границы. В настоящее время этому аспекту электрохимии уделяется все большее внимание.

Электрохимическая цепь составлена, как правило, из металла и раствора электролита. Каждый из них является проводником электрического тока.

Но эти проводники различаются между собой главным образом концентрацией свободных электронов. В металлах концентрация свободных электронов имеет величину $\sim 10^{22}$ см$^{-3}$ и на несколько порядков больше концентрации всех носителей заряда в растворе электролита. Свободные электроны металла не локализованы и находятся в зоне проводимости. В этих зонах можно бесконечно малым изменением энергии переместить электроны на более высокое или более низкое энергетическое состояние, приводящее к изменению макроскопических свойств поверхности металла. Поскольку в любой электрохимической реакции происходит перенос электронов между металлом и окружающей средой, то электронной структуре вблизи поверхности металла и потенциальному барьеру, препятствующему выходу электронов в окружающую среду, должно быть уделено особое внимание. В этом направлении за последние пятнадцать лет достигнуты определенные успехи, и разработана достаточно эффективная (например, для границы металл – вакуум) теория неоднородного электронного газа. Здесь мы покажем наиболее общие свойства границы раздела металл – вакуум и некоторые подходы их теоретического обоснования.

Микроскопическая структура поверхности крайне нерегулярна, и ее экспериментальное определение наталкивается на серьезные трудности. Поэтому подробное описание поверхностного слоя и его свойств являются скорее гипотетическими, чем истинными. В связи с этим от термодинамического описания переходят к квантово-механическим и статистическим моделям, построенным так, чтобы они согласовывались с основными принципами макроскопической термодинамики.

В настоящее время довольно подробно разработана модель границы раздела металл – вакуум. Поэтому основное внимание здесь будет уделено этой модели, а затем ее следствия распространим и на границу раздела металл – жидкость. В такого рода моделях в качестве переменной, определяющей поверхностные свойства, выступает электронная плотность.

Под термином *электронная плотность* будем понимать плотность электронов проводимости (свободных электронов) металла, которые представляют собой электронный газ. Поскольку электронная система при металлических плотностях оказывается вырожденной не только при температуре $T = 0$ К, но и при переходе через точку плавления, то результаты анализа той или иной модели не зависят от агрегатного состояния и могут быть применимы как к жидкой, так и к твердой фазам. В силу того, что в жидкой фазе на протяжении нескольких атомных слоев от поверхности сохраняется упорядоченность ионов, то та же модель применима и для вычисления поверхностных характеристик границы раздела жидкого металла с любой средой.

Напомним некоторые основные характеристики электронных состояний. Из квантовой механики известно, что в шестимерном пространстве на каждое квантовое состояние приходится конечный объем:

$$dxdydzdp_xdp_ydp_z = h^3. \tag{13.26}$$

Согласно принципу Паули, каждое электронное состояние может быть занято только одной частицей, поэтому элемент объема в импульсном пространстве представляет собой сферический слой в состоянии квазиклассического равновесия

$$dV_{\text{имп}} = 4\pi p^2 dp. \tag{13.27}$$

Поскольку электроны в кристалле могут находиться только в пространственном объеме, равном объему кристалла ($V_{\text{простр}} = V_{\text{крист}}$), то для элемента объема в фазовом пространстве получим

$$dV_{\text{фаз}} = V_{\text{крист}}\, dV_{\text{имп}}. \tag{13.28}$$

И для числа состояний

$$dN = \frac{dV_{\text{фаз}}}{h^3} = \frac{V_{\text{крист}}}{h^3}\, 4\pi p^2 dp. \tag{13.29}$$

В зависимости от того, характеризуется ли состояние импульсом p или кинетической энергией $W = p^2/2m$ (m — масса электрона), получаем выражения для плотности состояний

$$D(p) = \frac{4\pi p^2}{h} \quad \text{и} \quad D(W) = \frac{4\pi}{h}(2m^3 W)^{1/2}. \tag{13.30}$$

Из плотности состояний с учетом функции распределения $f(W)$ получают плотность свободных электронов

$$n = \int_0^\infty D(W) f(W) dW. \tag{13.31}$$

При $T = 0$ из этого интеграла следует, что

$$n = \int_0^{W_F} D(W) dW, \tag{13.32}$$

поскольку ниже энергии Ферми W_F все состояния заполнены, т. е. $f(W) < W_F$, а выше — пустые $f(W) > W_F$. После интегрирования (13.32) получаем

$$n = \frac{4\pi l}{h}(2m^3)^{1/2}\frac{2W^{3/2}}{3}, \tag{13.33}$$

где l — вероятность заполнения состояния в фазовом пространстве. (Чаще всего $l = 2$, так как каждое состояние заполнено двумя электронами с противоположными спинами.)

Из (13.33) получаем, соответственно, энергию Ферми, скорость Ферми и волновое число Ферми (волновой вектор):

$$W_F = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{6\pi^2 n}{l}\right)^{2/3}, \tag{13.34}$$

$$v_F = \frac{h}{2\pi m}\left(\frac{6\pi^2 n}{l}\right)^{1/3}, \tag{13.35}$$

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{l}\right)^{1/3}. \tag{13.36}$$

При температурах выше нуля интегралы (13.31) и (13.32), в принципе, следует вычислять, используя функцию распределения Ферми, что приведет к усложнению формул (13.34)–(13.36). Однако в последующем мы будем использовать именно эти формулы.

Пожалуй, первым из обративших внимание на природу поверхностных сил был Френкель. Его представления о том, что электроны проводимости образуют вблизи поверхности металла электронное облако и совместно с ионным зарядом создают двойной электрический слой, быстро нашли последователей. Вначале были предложены многочисленные эмпирические формулы, выражающие поверхностное натяжение γ через другие физико-химические константы (атомный вес, работа выхода электрона, температуры кипения и плавления, модуль сдвига, скорость звука и др.). Здесь мы укажем только на некоторые термодинамические уравнения связи, например, между поверхностным натяжением металла и работой выхода электрона.

Наиболее простая связь поверхностного натяжения и работы выхода выражается через радиус атома металла r по формуле

$$\gamma = \frac{5,3W}{r^2}. \tag{13.37}$$

Несколько более сложная и значительно лучше описывающая связь γ с W формула включает уже удельную теплоемкость C_V, плотность металла d и скрытую теплоту плавления Q:

$$3\sqrt{\frac{\gamma^3}{W}} = d\left(\int C_V dT + Q\right). \tag{13.38}$$

Вывод формулы для работы выхода металлов методами квантовой механики принадлежит Тамму и Блохинцеву, получившим зависимость

$$W = \frac{e}{3}\left(\frac{3N_0 z d}{\pi M}\right)^{1/3}, \tag{13.39}$$

где z — число валентных электронов в атоме металла, M — атомный вес

и d — плотность металла. Зоммерфельд и Ферми предложили формулу

$$W = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n\nu}{4\pi G},\right)^{2/3} \tag{13.40}$$

где h —постоянная Планка, m — масса электрона, $n = N/V$ — число атомов в 1 см^3, ν — число свободных электронов (валентность) и G — статистический вес электронов в ячейке фазового пространства, определяемый двумя возможными ориентациями спинов электронов атома. Использование этой формулы довольно хорошо согласовывалось с опытными данными, если бы были точно известны плотности свободных электронов, т. е. значения валентности z. Если пользоваться положением элемента в периодической системе Менделеева, то адекватность нарушается. Оказалось, что для большинства металлов совпадение с опытом наблюдается в том случае, когда использовали минимальную валентность, определяемую «крайними» электронами внешней оболочки, играющими, вероятно, наиболее существенную роль в электропроводности, а следовательно, и в термоэмиссии электронов. Таким образом, для большинства металлов было принято $z = 1 \div 2$. При этом было замечено, что для разных граней кристаллов значение z должно быть различным. Как производить этот выбор, до сих пор не совсем ясно.

13.5. Краткий обзор основных теоретических представлений о металлической поверхности

Расчеты поверхностных свойств металлов обычно производились феноменологически, базируясь на термодинамическом подходе. Лишь в последние годы широкое развитие получили микроскопические квантово-статистические методы, на основе которых более интенсивно начали развиваться физика и химия поверхностных явлений в металлах.

Основная идея термодинамики Гиббса состоит в том, что поверхностная область представляется в виде отдельной фазы, которая обладает своими термодинамическими параметрами, отличными от объемных параметров в обеих фазах. Квантово-статистические исследования рассматривают поверхностный слой как область между двумя фазами, в которой любые термодинамические или какие-либо другие величины изменяются непрерывно на протяжении всего поверхностного слоя, оставаясь постоянными в глубине контактирующих друг с другом фаз. В квантово-статистических представлениях в качестве основной переменной, определяющей поверхностные свойства, выступает плотность свободных электронов металла, распределение которой вблизи поверхности металла неоднородно. Более того, часть электронного облака выступает за пределы поверхности металла, участвуя во взаимодействиях с контактирующей средой. В подобной ситуации трудно себе представить, что электроны проводимости металла не дадут заметного вклада в свойства границы металл – жидкость. Чтобы

убедиться в этом, необходимо квантово-статистические теории, разработанные для границы металл – вакуум, обобщить на случай металл – жидкость и проверить их адекватность. Именно этой проблеме и будет посвящен данный раздел.

Однако на этом пути нас ожидают определенные трудности, связанные с отсутствием теории жидкого состояния. Поэтому анализ поведения электронного газа на границе раздела со стороны жидкой фазы проведем на основе старых, но качественно хорошо передающих свойства жидкости, теорий Онзагера, Кирквуда, Фрелиха и др.

Сначала рассмотрим основные направления развития теории металлической поверхности, находящейся в вакууме, с тем, чтобы ее следствия перенести на более сложную границу металл – жидкость.

Основное соотношение, устанавливающее зависимость энергии Ферми от концентрации электронного газа (13.33) можно использовать для описания плотности электронов $n(\mathbf{r})$ в точке $\mathbf{r}$ неоднородного электронного газа имеющего место в приповерхностной области металла. Для этого случая формулу (13.40) следует переписать как функцию координат в виде

$$W_F(\mathbf{r}) = \frac{h^2}{8\pi^2 m}(3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(\mathbf{r}) = \widetilde{\mu}. \tag{13.41}$$

(Здесь, как и ранее, $\widetilde{\mu}$ — электрохимический потенциал электрона, точно совпадающий с энергией Ферми при абсолютном нуле температуры).

Возникновение неоднородности в плотности электронного газа влечет за собой появление электростатического потенциала $\chi(\mathbf{r})$. Поскольку величина электрохимического потенциала $\widetilde{\mu}$ постоянна во всей области распределения электронов (действительно, если бы электрохимический потенциал менялся от точки к точке, то могло бы происходить перераспределение электронной плотности и таким образом можно было бы понизить общую энергию системы), то теперь выражение (13.41) нужно переписать следующим образом:

$$\widetilde{\mu} = W_F(\mathbf{r}) - e\chi(\mathbf{r}) \approx \frac{h^2}{8\pi^2 m}[(3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(\mathbf{r}) - e\chi(\mathbf{r})]. \tag{13.42}$$

Это уравнение является приближенным (его называют *приближением Томаса – Ферми*). Оно должно быть справедливым для электростатического потенциала, когда последний мало меняется на расстояниях порядка длины волны электрона.

Если электрохимический потенциал сохраняет свою величину при изменении электростатического потенциала, то мы должны иметь

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}[(3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(\mathbf{r}) - e\chi(\mathbf{r})] = \frac{h^2}{8\pi^2 m}[(3\pi^2)^{2/3} n_0^{2/3}(\mathbf{r}). \tag{13.43}$$

Здесь $n_0(\mathbf{r})$ — плотность электронного газа при однородном распределении.

При разложении (13.43) в ряд Тейлора получим, что

$$\frac{dW_F}{dn_0}[n(\mathbf{r}) - n_0] \approx e\chi(\mathbf{r}). \tag{13.44}$$

Однако, если продифференцировать (13.33) по dn_0, то $\frac{dW_F}{dn_0} = \frac{2W_F}{3n_0}$. И тогда окажется, что

$$[n(\mathbf{r}) - n_0] \approx \frac{3}{2} n_0 \frac{e\chi(r)}{W_F}. \tag{13.45}$$

Левая часть уравнения (13.45) представляет собой распределенную в пространстве между точками $\mathbf{r} = 0$ (однородный электронный газ) и $\mathbf{r}$ (неоднородный газ) электронную плотность. Подставляя (13.45) в уравнение Пуассона, имеем

$$\nabla^2\chi = 4\pi e[n(\mathbf{r}) - n_0] = \frac{6\pi n_0 e^2 \chi}{W_F} = \lambda^2\chi. \tag{13.46}$$

Обратную величину $\frac{1}{\lambda}$ называют длиной экранирования или Дебаевским радиусом экранирования. Сферический потенциал, удовлетворяющий уравнению (13.46), имеет очень простой вид

$$\chi(r) = -\frac{\lambda C}{r}\exp(-\lambda r). \tag{13.47}$$

Здесь C — постоянная интегрирования. Потенциал (13.47) называют *экранированным кулоновским потенциалом*.

Казалось бы, что, зная распределение потенциала и электронной плотности, можно рассчитать многие свойства поверхности металла, в частности, электростатическую составляющую поверхностной энергии. Однако оказалось, что поверхностная энергия в приближении Томаса–Ферми является отрицательной величиной (т. е. кристалл спонтанно раскалывается). Это не только свидетельствует о недостаточности приближения Томаса–Ферми, но и обусловлено использованием модели, которая не учитывает дискретности ионной решетки металла, наличия обменных и корреляционных взаимодействий электронов, а также игнорированием осцилляций электронной плотности вблизи поверхности металла.

Значительный шаг вперед в развитии микроскопической электронной теории поверхностных явлений в металлах был сделан в работах Задумкина. Им были учтены вклады в поверхностную энергию кулоновских, кинетических и корреляционных взаимодействий, а также взаимодействия электронов с ионами решетки. Однако все же в основу был положен метод Томаса–Ферми, в результате чего закон убывания электронной плотности оказался степенным в отличие от экспоненциального, к которому приводит более точная теория.

Принципиально новый подход к проблеме изучения поверхностных свойств металлов был предложен Лангом и Коном. Используя формализм теории неоднородного электронного газа, разработанный в трудах Хоэнберга, Кона и Шэма, Ланг и Кон решили уравнение Шредингера для волновой функции электрона вблизи поверхности. Волновая функция была представлена в виде функционала, зависящего как от электронной плотности, так и от величины внешнего поля. Значения электронной плотности металла имели характер кривой, затухающей по экспоненте. Вблизи поверхности металла электронная плотность испытывала осцилляции, затухающие в глубине металла. Методом Ланга и Кона были получены разумные значения поверхностной энергии ряда металлов, которая включала три составляющих. Первая представляла поверхностную энергию в модели желе (в модели «желе» ионные остовы металла, т. е. положительно заряженные ядра и электроны внутренних оболочек атомов заменяются положительно заряженным, однородным фоном, плотность которого равна плотности свободного электронного газа). Вторая представляла электрон-ионное взаимодействие, рассчитываемое с привлечением псевдопотенциала Ашкрофта (псевдопотенциал определяется как измененный по сравнению с истинным периодический потенциал). Третья представляла ион-ионные взаимодействия, которые находятся с помощью вычисления решеточных сумм. К недостаткам метода Ланга – Кона можно отнести значительные математические трудности, связанные с численными методами решения уравнения Шредингера.

Поскольку в основе практически всех современных теорий поверхностных явлений металлов лежит метод функционала электронной плотности (МФП), рассмотрим исходные уравнения этого метода.

МФП основывается на теореме Хоэнберга и Кона о существовании универсального функционала энергии системы электронов, находящихся в поле внешнего потенциала $V(\mathbf{r})$. Для основного состояния системы электронов $V(\mathbf{r})$ представляет собой одночастичный функционал электронной плотности, поэтому для всех возможных $n(\mathbf{r})$, соответствующих одному и тому же полному числу электронов N, функционал $E(n(\mathbf{r}))$ будет минимален и равняться энергии основного состояния системы электронов, которая записывается в виде

$$E(n) = \int w[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \tag{13.48}$$

где $w[n(\mathbf{r})]$ — плотность энергии, которая включает в себя следующие составляющие.

1. Энергию электронов в поле внешнего потенциала $V(\mathbf{r})$

$$w_1(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \tag{13.49}$$

Если внешний потенциал представлен электростатическим полем, то (13.49) записывается в виде

$$w_1(\mathbf{r}) = e\chi(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \tag{13.50}$$

2. Кулоновское взаимодействие электронов друг с другом

$$w_2(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{r-r'}dr', \tag{13.51}$$

где r, r' — координаты пары электронов.

3. Кинетическую (фермиевскую) энергию, плотность которой из (13.41)

$$w_3(\mathbf{r}) = \frac{3h^2}{40\pi^2 m}(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}(r). \tag{13.52}$$

4. Обменное взаимодействие (в результате обменного взаимодействия электростатическая энергия электронного газа уменьшается)

$$w_4(\mathbf{r}) = \frac{3h^2}{16\pi^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}(r). \tag{13.53}$$

5. Поправки на кинетическую и корреляционную энергии, обусловленные неоднородностью электронного газа (формулы для них здесь не приводятся).

Полная плотность энергии в атомной системе единиц (в атомной системе единиц $e = m - \dfrac{h}{2\pi} = c = 1$, где c — скорость света) будет иметь следующее выражение:

$$w(n) = \chi n + 0,3(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3} - \\ - 0,75\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} + \frac{\Delta n^2}{72n} - 0,056\frac{n^{4/3}}{0,079 + n^{1/3}}. \tag{13.54}$$

Если кулоновский потенциал обусловлен распределением положительного заряда, например ионами решетки $n_+(r)$, то функционал энергии запишется в виде

$$E(n) = \int \chi(r)n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) + G(n), \tag{13.55}$$

где $G(n)$ — функционал, включающий в себя кинетическую, обменную, корреляционную и градиентную энергии.

Точный вид этого функционала неизвестен, однако в виде (13.55) пригоден для исследования поверхностных свойств металлов.

Энергия основного состояния E_N системы из N электронов определяется минимальным значением функционала $E(n)$ относительно вариации электронной плотности при условии постоянства полного числа электронов N. Используя множитель Лагранжа μ, можно представить этот вариационный принцип в виде

$$\frac{\delta}{\delta n}[E(n) - \mu N] = 0. \tag{13.56}$$

Здесь $\partial E(n)\partial n = \mu$ — электрохимический потенциал системы электронов.

Проводя варьирование (13.56) с учетом (13.54), можно определить $\Delta n(\mathbf{r})$. Если же воспользоваться уравнением Пуассона, то определяется связь между плотностью электронов и электростатическим потенциалом. Таким образом, вариационная задача сводится к решению системы двух дифференциальных уравнений для электронной плотности и электростатического потенциала.

Однако несмотря на то, что принцип минимума энергии успешно применяется во многих областях исследований, обнаружилось, что приложение его к поверхностным свойствам металлов приводит к ряду затруднений. В частности, оказалось, что с помощью уравнения (13.54) поверхностная энергия твердого тела может быть вычислена только при дополнительных предположениях. Это обстоятельство обусловливает необходимость более детального анализа предпосылок метода МФП.

Введем для большей наглядности следующие обозначения $y = n(\mathbf{r})$ и $x = \mathbf{r}$.

Тогда уравнение (13.54) в общем виде можно переписать:

$$E_{el} = E_{el}(y, x). \tag{13.57}$$

Для нахождения экстремума выражения (13.57) с условием того, что полное число электронов в системе не меняется, можно составить вспомогательный функционал F, для которого уравнение Эйлера имеет следующий вид:

$$F_y - \frac{d}{dx}F'_y = 0, \tag{13.58}$$

где F_y и F'_y — соответственно частные производные вспомогательного функционала по нижним индексам.

Учитывая, что (13.58) не зависит от y, получаем

$$F_y = 0. \tag{13.59}$$

При этом вспомогательная функция имеет следующий вид:

$$F = \frac{3h^2}{40\pi^2 m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} y^{5/3} + V_N(x)y + e^2\int y\frac{n(r')}{|x-r'|}dr' + \mu' y. \tag{13.60}$$

Учитывая в дальнейшем физический смысл величин, входящих в уравнение (13.60), выберем множитель μ' так, чтобы

$$\mu' = -\mu. \tag{13.61}$$

Теперь выражение для μ можно с учетом (13.59)–(13.61) записать так:

$$\mu = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} y^{5/3} + V_N(x)y + e^2\int y\frac{n(r')}{|x-r'|}dr'. \tag{13.62}$$

Уравнения (13.59) и (13.60) не являются дифференциальными и поэтому не содержат констант интегрирования. Это обстоятельство сразу исключает исходную задачу из разряда вариационных, поскольку только нахождение одной (или нескольких) кривой (кривых) по граничным условиям $y(x_0) = y_0$ и $y(x_1) = y_1$, а также множителя μ из условия постоянства состава обеспечивает задаче характер вариационности. Другими словами, только включение в функционал плотности $G(n)$ членов, содержащих dn/dr, обеспечивает задаче вариационный характер. Обменный и корреляционный члены содержат производные dn/dr. Однако разложение в ряд $G(n)$ возможно лишь в том случае, когда все вариации плотности частиц $n(\mathbf{r})$ малы, или когда эти вариации происходят достаточно медленно.

Данные условия не подходят для описания электронного газа вблизи поверхности металла, где вариации плотности $n(\mathbf{r})$ очень велики. Например, для меди $dn/dr \approx 10^{30}$ см$^{-4}$. Таким образом, наличие градиентных членов в $G(n)$ не позволяет провести вариационную процедуру до конца. Следовательно, выражение (13.62), как окончательное решение уравнения (13.54), является одним из возможных, но не единственным решением вариационной задачи. В связи с этим уравнение (13.54), являющееся основным в приложениях метода функционала электронной плотности, не обеспечено вариационной процедурой и не может претендовать на общность.

В этом смысле более удобной для приложений оказалась полуклассическая теория поверхностной энергии, развитая Смитом. В своей теории Смит использовал вариационный принцип в интегральной форме для вычисления плотности заряда и работы выхода электрона в модели желе при рассмотрении плоской границы раздела. В этом случае задача сильно упрощается, однако решение системы уравнений возможно лишь численными методами.

По Смиту, поверхностная плотность электронного заряда для границы металл – вакуум была представлена в следующей записи:

$$n(z) = n_+ - \frac{1}{2} n_+ e^{\beta z}, \quad z < 0,$$
$$n(z) = \frac{1}{2} n_+ e^{-\beta z}, \quad z > 0, \tag{13.63}$$

где z – нормаль к поверхности металла, причем так, что $z < 0$ соответствует области пространства, занятой металлом, при $z > 0$ — внешней средой; β — вариационный параметр. Минимизируя энергию по β, Смит получил значение $\beta = 1,2 - 1,3$ для всего диапазона электронных плотностей в металлах и вполне разумные величины работ выхода (рис. 13.4)

Работа выхода отсчитывалась от усредненного уровня электростатического потенциала ϕ в глубине металла, где он приравнивался к величине $4\pi n\beta^{-2}$. Поскольку результаты расчета приближенно согласуются с измеренными значениями работ выхода (см. рис. 13.4), то это служит указанием на то, что электростатические эффекты наряду с важными эффектами корреляции и обмена весьма существенны, особенно при больших плотностях.

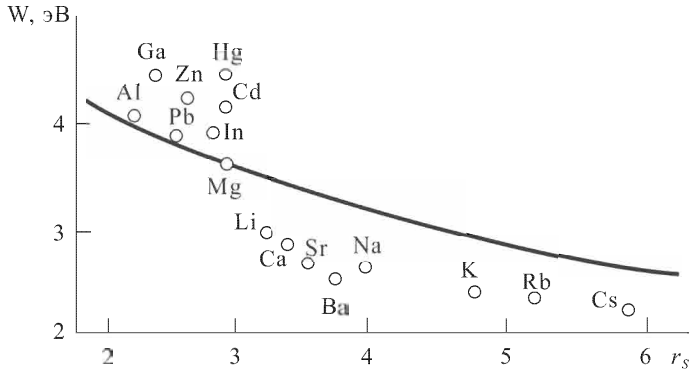


Рис. 13.4. Работа выхода по расчетам Смита. Точками отмечены экспериментальные значения

Однако интегральная форма вариационного принципа, использующая локальные выражения для плотности электронного газа, еще, как минимум, учитывает возможности квантовых осцилляций электронной плотности вблизи поверхности металла. Этот эффект связан с возмущениями, вносимых стенкой при $z = 0$, и имеет общий характер, который можно записать в виде

$$n(\mathbf{r}) - n_+ \approx \text{const}\frac{\cos 2k_F z}{r}. \quad (13.64)$$

Здесь $k_F = (3\pi^2 n_+)^{1/3}$ — волновой вектор Ферми.

При достаточно сильном возмущении вид осцилляций несколько меняется — появляется дополнительное фазовое слагаемое (сдвиг фаз). В этом случае (13.64) принимает вид

$$n(\mathbf{r}) - n_+ \approx \text{const}\frac{\cos 2k_F z + \delta}{r^3}. \quad (13.65)$$

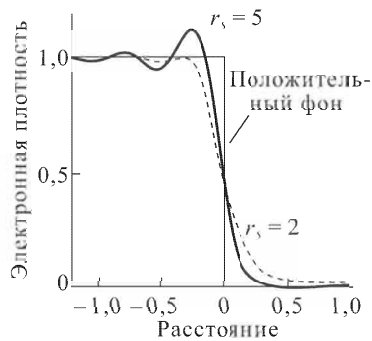


Рис. 13.5. Электронная плотность в зависимости от расстояния до поверхности, выраженного в фермиевских длинах волн $r_s = 2$ и $r_s = 5$

На рис. 13.5 показаны результаты расчета электронной плотности в металлах с разной концентрацией электронов. В металлах с большой электронной плотностью квантовые осцилляции сравнительно невелики, тогда как в металлах с невысокой плотностью они могут достигать значительных величин.

Для контроля внутренней точности и самосогласованности расчетов по любым моделям часто используют так называемое правило сумм, которое, однако, не позволяет судить о том, насколько адекватна выбранная модель

или аппроксимация функционала электронной плотности. Тем не менее, мы здесь обсудим это правило.

Рассмотрим пластину, состоящую из положительных зарядов, имеющих плотность n, и ограниченную плоскостями с площадью Ω, перпендикулярными оси z и расположенными на расстояниях: $z = -L$ и $z = 0$. Добавим $N = \Omega L n$ электронов к положительному фону для того, чтобы система зарядов стала нейтральной и наложим периодические граничные условия на грани этой пластины. Представим себе, что пластина растягивается на величину δL. Теперь она будет занимать область от $z = -L$ до $z = \delta L$ при фиксированной площади и полном заряде. Растяжение можно рассматривать как возмущение плотности, которое внутри интервала $-L < z < \delta L$ имеет вид

$$\begin{aligned} \delta n_+(z) &= -\delta n, \quad -L < z < 0, \\ \delta n_+(z) &= n - \delta n, \quad 0 < z < \delta L, \end{aligned} \tag{13.66}$$

причем $L\delta n = (n - \delta n)\delta L$.

Используя выражение (13.55) и (13.56) и учитывая только члены первого порядка малости, можно найти изменение энергии этой пластины при ее растяжении:

$$\delta E = -\Omega L \delta n \{ \left[\chi(0) - \chi\left(\frac{L}{2}\right) - \left(\frac{L}{2}\right) \right] \int \left[\chi(z) - \chi\left(\frac{L}{2}\right) \right] dz \}, \tag{13.67}$$

где потенциал отсчитывается от центра пластины.

С другой стороны, полную энергию можно записать в виде

$$E = N\varepsilon(n) + 2\Omega\sigma, \tag{13.68}$$

здесь $\varepsilon(n)$, σ — соответственно, средняя на частицу энергия однородного электронного газа с плотностью n и поверхностная энергия.

Тогда общее изменение энергии пластины при растяжении будет равно

$$\delta E = -\Omega L \delta n \left[n\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right) + L\left(\frac{d\sigma}{2dn}\right) \right]. \tag{13.69}$$

Приравняем теперь два выражения для δE из (13.67) и (13.69) в предположении, что $\chi(z)$ стремится к своему объемному значению внутри пластины быстрее, чем $1/z$, а $\chi(-L/2)$ при $L \to \infty$ стремится к своему асимптотическому значению (которое можно обозначить через $\chi(-\infty)$ быстрее, чем $1/L$, то для предельного случая полубесконечной пластины в модели однородного фона получим

$$\chi(0) - \chi(-\infty) = n\frac{d\varepsilon(n)}{dn}, \tag{13.70}$$

$$\frac{d\varepsilon(n)}{dn} = \int\limits_{-\infty}^{0} [\chi(-\infty) - \chi(z)] dz. \tag{13.71}$$

Эти формулы представляют собой точное соотношение между объемными и поверхностными свойствами металла и позволяют определить внутренний барьер на границе металл – вакуум, не вычисляя полную зависимость $\chi(z)$. Однако для границы металл – раствор использование уравнений (13.70) и (13.71) осложнено тем, что диэлектрические свойства среды, контактирующей с металлом, зависят от величины электрического поля, что существенно затрудняет расчеты.

Одно из наиболее характерных свойств поверхности металлов заключается в сильном электронном экранировании электростатического поля, ограничивающем влияние внешних зарядов на внутренний объем металла несколькими атомными слоями. При этом важно знать характер изменения поля и индуцированного им заряда на расстояниях порядка атомных.

Поскольку в экранировании участвуют электроны, выступающие за пределы положительного фона, то поле *вблизи* поверхности зависит как от внешнего поля, так и от вызванного им возмущения поверхностного заряда и само подлежит определению. Поэтому заданным можно считать лишь поле на бесконечно большом расстоянии от поверхности металла (в действительности достаточно, чтобы это расстояние было более 0,3 мм), т. е.

$$E_{0z} = -\frac{d\varphi}{dz(-\infty)}. \qquad (13.72)$$

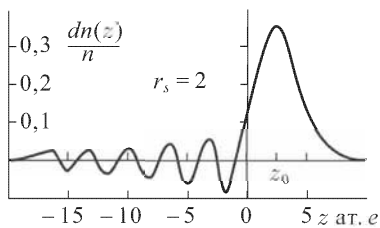


Рис. 13.6. Распределение электронного заряда, индуцированного слабым электрическим полем

Решая уравнение Пуассона совместно с (13.72) и учитывая, что индуцированный $n_E(z)$ локализован в области примерно 10^{-8} см от поверхности, можно получить асимптотическое выражение для потенциала:

$$\varphi(z) = \varphi_0(z) + E_z[z - \overline{z}(E_z)], \qquad (13.73)$$

где

$$\overline{z}(E_z) = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} z n_E(z) dz}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} n_E(z) dz} = -\frac{E_z}{4\pi} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} z n_E(z) dz \qquad (13.74)$$

называется *координатой центра тяжести индуцированного заряда*, который определяет эффективное положение поверхности.

На рис. 13.6 изображено распределение экранирующего заряда, индуцированного однородным электрическим полем.

Из самосогласованных расчетов известно, что координата $\overline{z}_E$ положительна и не зависит от величины поля. С увеличением напряженности поля увеличивается только амплитуда осцилляций индуцированной электронной плотности, но не ее форма.

Как и следовало ожидать, все работы, использующие модель желе, не дают удовлетворительного описания d-металлов, несмотря на тщательные методы самосогласования. Данное обстоятельство, а также громоздкость вычислений электронной плотности методом функционала оправдывают использование более простых полуфеноменологических теорий.

Из анализа этого краткого обзора следует, что адекватное отражение распределения электронной плотности осуществляется выбором экспоненциальных функций, которые в большей степени соответствуют решению квантово-механической задачи, чем степенные решения точного уравнения Томаса – Ферми. При учете осцилляций электронной плотности, затухающих от поверхности вглубь металла, мы получаем возможность приблизиться к наиболее точному описанию электронного распределения, как в самом металле, так и за его пределами.

В заключение можно отметить, что теория поверхностных явлений на границе металл – вакуум еще далека от завершения. Поэтому попытка перенести ее достижения для описания поверхностных свойств границы металл – жидкость, вряд ли приведет к положительному результату. Очевидно, для того, чтобы сделать какие-либо предсказания физико-химических свойств границы металл – жидкость, на первом этапе необходимо обратиться к простым моделям, которые могут привести к несложным аналитическим формулам, и на их основе выявить ту группу параметров, которые оказывают существенное влияние на свойства межфазной границы металл – жидкость.

ГЛАВА 14

ЭЛЕКТРОННО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЭС

Для описания электронного двойного слоя в разных работах используется различный математический аппарат. Здесь ограничимся изложением только одного наиболее простого подхода, позволяющего с единых позиций рассмотреть множество различных свойств ДЭС.

В главе 13 проанализированы общие характерные особенности поверхности и рассмотрены основные теоретические вопросы формирования межфазной границы металл – вакуум. В этой области достигнуты значительные успехи. В то же время самосогласованные расчеты межфазных характеристик границы металл – раствор пока еще не достигли той стадии, когда их можно количественно сравнивать с экспериментом.

Это обстоятельство, а также громоздкость вычислений электронной плотности методом функционала (если он приложим к расчету свойств границы металл – жидкость) оправдывает использование более простых полуфеноменологических теорий. Преимущества таких подходов достаточно четко сформулированы одним из основателей метода модельных гамильтонианов Андерсеном: «Очень часто упрощенная модель проливает больше света на то, как в действительности устроена природа явления, чем любое число вычислений *ab initio* для различных конкретных случаев, которые, даже если они правильны, часто содержат так много деталей, что скорее скрывают, чем проясняют истину ... В конце концов идеальный расчет просто копирует Природу, а не объясняет ее».

Из квантовой механики известно, что волна свободных электронов в металле, попадая на его поверхность, проникает во внешнюю среду, где ее амплитуда быстро затухает. Так как электроны несут на себе электрический заряд, во внешней среде (роль которой может играть вакуум, диэлектрик, раствор электролита и др.) возникает заряженное облако частиц (внешняя обкладка своеобразного электронного конденсатора). Одновременно с внутренней стороны границы раздела металл – внешняя среда образуется слой толщиной в несколько ангстрем, в котором положительный заряд ионного остова металла оказывается нескомпенсированным из-за того, что заполняющие его электроны вышли наружу. Этот слой играет роль внутренней положительной обкладки электронного конденсатора. В отсутствие приложенной извне разности потенциалов заряды обкладок равны и противоположны по знаку; при потенциалах, отличных от потенциала нулевого заряда, избыточный заряд, подведенный к поверхности раздела от внешнего источника, компенсируется связанным зарядом среды.

Образование электронного конденсатора сопровождается возникновением разности потенциалов между объемом металла и объемом раствора, причем металл всегда заряжается положительно. Так как эта разность достаточно велика (порядка одного – двух вольт), она в значительной

степени определяет абсолютный потенциал металла, емкость и поверхностную энергию межфазной границы. Необходимо отметить, что электростатическая энергия, накопленная в таком электронном конденсаторе, дает основной вклад в поверхностную энергию межфазной границы металл – электролит. В то же время возникновение электростатической разности потенциалов между обкладками электронного конденсатора не меняет электрохимического потенциала электронов, образующих эти обкладки, поскольку последний всегда равен электрохимическому потенциалу электронов в объеме металла (напомним, что электроны обеих обкладок находятся в состоянии термодинамического равновесия между собой).

Возникновение электронного конденсатора обусловлено волновой природой вещества, т. е. фундаментальными квантово-механическими свойствами материи. Поэтому сам факт образования электронного конденсатора на поверхности металла с его внешней стороны не нуждается в каких-либо дополнительных обоснованиях и доказательствах. Единственное, что может обсуждаться — это вопрос о том, каков конкретный вклад электронного конденсатора в то или иное свойство двойного электрического слоя. Заметим, что в рамках общепринятой в настоящее время модели молекулярного конденсатора Штерна – Грэма влиянием электронов на свойства двойного слоя полностью пренебрегают.

Впервые на существование электронного конденсатора, как уже было упомянуто выше, указали Френкель и Райс. Но их идеи, с одной стороны, находились в противоречии с представлениями Гельмгольца – Штерна, а с другой — квантовая теория поверхностных явлений в то время только зарождалась и мало что могла дать для понимания свойств электронного конденсатора. Да и количество фактических данных, накопленных к тому времени, было еще недостаточно, чтобы на их основе можно было бы сделать надежный выбор в пользу той или иной модели. В результате идеи Френкеля и Райса были надолго и прочно забыты. И только в последние два десятилетия начал возрождаться интерес к электронному вкладу в свойства двойного электрического слоя.

Мы подойдем к этой проблеме, начав с построения обобщенных представлений, развитых для границы металл – вакуум и в рамках простейшей модели «желе» будет аппроксимировано распределение электронной плотности вблизи поверхности металла, контактирующего с конденсированным флюидом, справедливость которого более или менее очевидна. После этого будет найден аналитический вид распределения потенциала и рассчитаны вольтамперные, емкостные характеристики и поверхностное натяжение на границе металл – раствор.

В работах Мартынова, Салема (1980 г.) использована идея аппроксимации электронной плотности металла $n_e(z)$ простыми аналитическими выражениями. Рассмотрим полубесконечный кристалл в предположении, что заряд его ионной решетки размазан и образует однородный положительный фон с плотностью заряда en_+, которая резко обрывается на некоторой плоскости (граница «фона»). Обычно принимают эту границу на расстоянии $d/2$ от крайней плоскости решетки, проведенной через центры

положительно заряженных ионов так, чтобы электрическое поле, усредненное по макроскопической области, стремилось к нулю как внутри, так и вне металла (d — межплоскостное расстояние кристаллической решетки). Распределение электронной плотности для такой модели, получаемое различными самосогласованными методами, представляется в виде кривой, затухающей вне металла по экспоненциальному закону. Внутри металла вблизи поверхности электронная плотность испытывает осцилляции Фриделя, связанные с волновыми свойствами электронов и затухающие с глубиной металла. Двойной электрический слой, возникающий благодаря отличию электронной плотности от нуля за формальной границей фона ($z = 0$), приводит к тому, что электростатический потенциал за пределами поверхности $\varphi(\infty)$ будет отличаться от потенциала внутри металла $\varphi(-\infty)$. Таким образом, вылетая за пределы металла, электроны должны преодолевать электростатический барьер высотой

$$\varphi(\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi \int\limits_{-\infty}^{\infty} ez[n(z) - n_+(z)]\, dz. \qquad (14.1)$$

Распределение электронной плотности для двух металлов при различной плотности иллюстрирует рис. 13.5.

Из решения уравнения Шредингера для электрона массы m, помещенного в потенциальный ящик высотой W, следует, что плотность вероятности нахождения электронной плотности во внешней среде

$$n_e^S(z) = n_0 e^{-z/R_s}, \qquad z > 0, \qquad (14.2)$$

где n_0 — плотность вероятности при $z = 0$, а $R_S = \dfrac{h}{2\pi\sqrt{2mW}}$ — характерное расстояние выхода электронной плотности за пределы металла (аналог длины волны де Бройля). Входящая в это выражение величина W является независимым параметром, значение которого характеризует работу переноса электрона из «объема» ящика во внешнюю среду (в точку $z = +\infty$).

Внутри металла плотность вероятности такова:

$$n_e^M(z) = n_+ - (n_+ - n_0)\frac{\cos(2k_F z + \delta)}{\cos\delta}\, e^{z/R_M}, \qquad z < 0, \qquad (14.3)$$

где $R_M = \sqrt{\dfrac{\pi\hbar^2}{4me^2k_F}} = \sqrt{\dfrac{\pi a_0}{4k_F}}$ — характерное расстояние, на котором экранируется электрическое поле внутри металла (R_M — аналог дебаевского радиуса экранирования в электролитах; $k_F = (3\pi^2 n_+)^{1/3}$ — волновой вектор Ферми; $\hbar = h/2\pi$, e, m, $a_0 = \hbar^2/me^2$ — соответственно постоянная Планка, заряд и масса электрона и радиус Бора).

Функция $\cos(2k_F z + \delta)$ описывает так называемые осцилляции Фриделя, возникающие благодаря интерференции падающей и отраженной волн электронной плотности, частота которых равна $2k_F$ (константа δ учитывает сдвиг фаз падающей волны электронной плотности при отражении).

Формулы (14.2) и (14.3), не только качественно, но и количественно (причем с неплохой точностью) аппроксимируют распределение.

Аппроксимация (14.2) и (14.3) эквивалентна приближению самосогласованного поля, лежащему в основе теории Гуи – Чепмена. В классической электродинамике статическое внешнее поле не проникает в металл. Однако если металл рассматривать как вырожденный электронный газ, то это проникновение имеет место. Выражения (14.2) и (14.3) должны быть «сшиты» на поверхности металла таким образом, чтобы при $z = 0$ плотность электронов была непрерывной

$$n_e^S(0) = n_e^M(0), \tag{14.4}$$

а также непрерывна первая производная электронной плотности

$$\frac{\partial n_e^S(0)}{\partial z} = \frac{\partial n_e^M(0)}{\partial z}, \tag{14.5}$$

и чтобы число электронов, перешедших на внешнюю обкладку конденсатора, равнялось числу электронов, ушедших с внутренней обкладки, т. е. соблюдалось условие электронейтральности

$$\int\limits_{-\infty}^{0} [n_+ - n_e^M(z)]\, dz = \int\limits_{0}^{\infty} n_e^S(z)\, dz. \tag{14.6}$$

Это условие имеет место лишь в точке нулевого заряда. Если же на границу металл – раствор электролита действует внешнее электрическое поле напряженностью E, перпендикулярное границе раздела, то система электронов будет смещаться против поля E. На границе металл — раствор образуется область нескомпенсированного заряда с поверхностной плотностью σ_e. В этом случае условие электронейтральности следует записать в виде

$$\sigma_e = e \int\limits_{0}^{\infty} n_e^S(z)\, dz - e \int\limits_{-\infty}^{0} [n_+ - n_e^M(z)]\, dz. \tag{14.7}$$

Условия (14.3) и (14.4) возникли благодаря тому, что $n_e(z)$ определяется через волновую функцию электронов, которая в свою очередь является решением уравнения Шредингера. Поэтому как для волновой функции, так и для $n_e(z)$ обязательно должны выполняться условия непрерывности самой функции и ее первой производной. Формулы (14.3) и (14.4) записаны таким образом, чтобы требование (14.4) удовлетворялось автоматически.

Из (14.4) и (14.7) найдем параметры распределения n_0 и $\operatorname{tg}\delta$

$$n_0 = n_+ \frac{2\beta + (1+\alpha^2)q}{\alpha^2 + (1+\beta)^2}, \tag{14.8}$$

$$\alpha \operatorname{tg}\delta = \frac{(1+\alpha^2-\beta^2) - (1+\alpha^2)(1+\beta)q}{(1+\alpha^2+\beta^2) - (1+\alpha^2)q}, \tag{14.9}$$

где $\alpha = 2k_F R_M$; $\beta = R_M/R_S$; $q = \Delta\sigma_e/en_+R_S$ (здесь $\Delta\sigma_e = \sigma - \sigma_{\text{тнз}}$ — плотность внешнего (стороннего) свободного заряда, подведенного от внешней батареи). Во внешнем поле E высота стенки «ящика» W изменяется на величину потенциала внешнего поля $e\varphi_E$, который может быть записан в общем виде следующим образом:

$$\varphi_E(z) = -E\left[\frac{R_S}{2}\exp\left(-\frac{z}{R_S}\right) + z\vartheta(z)\right] = \\ = -\frac{4\pi\sigma_E}{\varepsilon_s}\left[\frac{R_S}{2}\exp\left(\frac{z}{R_S}\right) + z\theta(z)\right], \quad (14.10)$$

где $\vartheta(z)$ — ступенчатая функция, которая при $z > 0$ равна 1, а при $z < 0$ равна нулю, σ_E — внешний заряд, подведенный к поверхности раздела. Таким образом, для расчета R_S необходимо провести самосогласование с φ_e и записать выражение для R_S в виде

$$R_S = \frac{\hbar}{\sqrt{2mW_0 + e\varphi_e}} = \frac{R_{S0}}{\sqrt{1 + e\varphi_e/W_0}}, \quad (14.11)$$

где $R_{S0} = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2mW_0}}$.

Точно так же должно быть записано и выражение для β

$$\beta = \beta_0\sqrt{1 + \frac{e\varphi_e}{W_0}}. \quad (14.12)$$

Распределение электронной плотности для жидкой ртути, рассчитанное по (14.8) с использованием (14.9), приведено на рис. 14.1, на котором показано это распределение для трех зарядов.

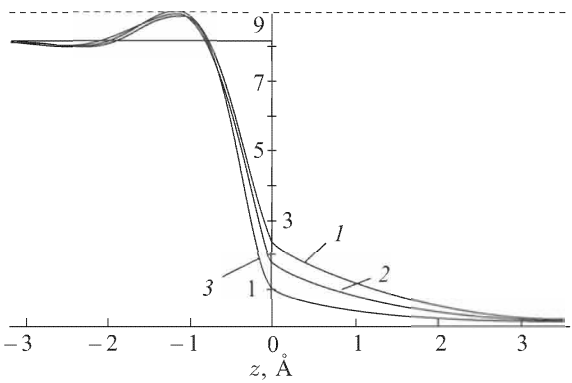


Рис. 14.1. Распределение электронной плотности на границе раздела ртуть – водный раствор при зарядах поверхности σ_e мкКл/см^2: *1* — 20,0; *2* — 0,0; *3* — +20,0

Из рисунка видно, что в поле отрицательного заряда электронная плотность («хвост» электронной плотности) вытягивается в сторону контактирующей с металлом среды, а плотность n_0 ($z = 0$) увеличивается. Амплитуда осцилляций электронной плотности для ртути меняется очень мало.

В точке нулевого заряда $q = 0$ параметры распределения получают более простой вид

$$n_0 = n_+ \frac{2\beta}{\alpha^2 + (1+\beta)^2}, \tag{14.13}$$

$$\alpha \operatorname{tg}\delta = \frac{(1 + \alpha^2 - \beta^2)}{(1 + \alpha^2 + \beta^2)}. \tag{14.14}$$

Распределение плотности заряда в электронном конденсаторе получаем из (14.2) и (14.3), умножив на заряд электрона

$$\rho_e^s(z) = en_0 e^{-z/R_{S0}}, \quad z > 0, \tag{14.15}$$

$$\rho_e^M(z) = e\left[n_+ - (n_+ - n_0)e^{z/R_M}\frac{\cos(2k_F z + \delta)}{\cos\delta}\right], \quad z < 0. \tag{14.16}$$

Адекватность распределений (14.2) и (14.3) подтверждается сопоставлением величин поверхностной плотности заряда, рассчитанной по известным формулам электростатики

$$|\sigma_e| = e\int\limits_{-\infty}^{0} n_+ - (n_+ - n_0)\frac{\cos(2k_F z + \delta)}{\cos\delta}\exp\left(\frac{z}{R_M}\right)dz = \\ = e\int\limits_{0}^{\infty} n_0 \exp\left(-\frac{z}{R_S}\right)dz. \tag{14.17}$$

Интегрируя (14.17) по частям, дважды получаем расчетное выражение плотности поверхностного заряда электронов металла на поверхности раздела фаз со стороны металла

$$\sigma_e^M = \frac{e(n_+ - n_0)R_M}{(1+\alpha^2)}(\alpha - \operatorname{tg}\delta) \tag{14.18}$$

или со стороны внешней среды

$$\sigma_e^S = \frac{en_+R_S}{\alpha^2 + (1+\beta)^2}. \tag{14.19}$$

Расчет $\sigma^{\mathrm{Hg-H_2O}}$ для ртути в водном растворе ($n_+ = 8,125\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ и $W =$ $= 3$ эВ) дает величину $\sigma^{\mathrm{Hg-H_2O}} \sim 33$ мкКл/см^2 и практически совпадает со значением $\sigma^{\mathrm{Hg-H_2O}}$, полученным несколькими независимыми термодинамическими методами (см. гл. 11).

Результаты расчета по (14.2), (14.3) зависимости распределения электронной плотности от напряженности поля (плотности заряда) показаны на рис. 14.1. Как видно из последнего, электрическое поле, направленное к металлу (отрицательный заряд) вытягивает «хвост» электронного распределения в сторону от металла, а поле, направленное от металла — уменьшает

длину «хвоста». Но даже поле заряда в +20 мкКл/см^2 уменьшает граничную электронную плотность в плоскости $z = 0$ лишь наполовину от плотности при заряде, равном нулю. Необходимо отметить, что размер слоя, в котором резко убывает электронная плотность, имеет порядок атомной единицы длины или постоянной решетки. Поэтому понятие диэлектрической проницаемости, как некоторой усредненной характеристики межфазной границы в этой области не является однозначно определенным. Сильное электрическое поле у поверхности металла жестко связывает дипольные молекулы среды, вызывая дополнительную электронную поляризацию. Таким образом, на поверхности металла образуются весьма прочные «адсорбционные» слои, характеризуемые меньшим, чем в объеме, значением диэлектрической проницаемости ε_s.

Поверхностный скачок потенциала на границе металл – раствор определяется из решения уравнения Пуассона для каждой из областей $z < 0$ и $z > 0$,

$$\chi_S(z) = \chi_S - E_e z + \frac{4\pi e n_0 R_S^2}{\varepsilon_S} \exp(-z/R_S), \qquad z > 0, \tag{14.20}$$

$$\chi_M(z) = \chi_M - \frac{4\pi e(n_+ - n_0)R_M^2}{\varepsilon_M \cos\delta} \exp\left(\frac{z}{R_M}\right) \times$$

$$\times \left[\frac{2\alpha}{(1+\alpha^2)^2} \sin(2k_F z + \delta) + \frac{1-\alpha^2}{(1+\alpha^2)^2} \cos(2k_F z + \delta)\right], \qquad z < 0. \tag{14.21}$$

При $z = 0$ значения $\chi_M(z = 0) = \chi_S\ (z = 0)$ и, учитывая параметры распределения n_0 и $\operatorname{tg}\delta$ по (14.8) и (14.9), найдем скачок потенциала на границе металл – раствор:

$$\chi_M - \chi_S = \Delta\chi^{M-S} = \frac{4\pi e n_+ R_S^2}{\varepsilon_S} \frac{2\beta + (1+\alpha^2)q}{\alpha^2 + (1+\beta)^2}, \tag{14.22}$$

(отметим, что в формуле (14.22) знак скачка потенциала $\Delta\chi$ зависит от выбора точки отсчета — если отсчет потенциала ведется от объема контактирующей с металлом среды, то $\chi_M - \chi_S = \Delta\chi^{M-S} > 0$ и наоборот, если отсчет потенциала осуществляется от объема металла, то $\chi^S - \chi^M = \Delta\chi^{S-M} < 0$, т. е. $\Delta\chi^{M-S} = -\chi^{S-M}$. Скачок потенциала $\Delta\chi^{M-S}$, вычисленный по (14.22), соответствует физической шкале отсчета потенциала по номенклатуре ИЮПАК, по которой $\varphi_{\text{абс}} = -\varphi_{\text{физ}}$ или $\mathcal{E}_{\text{абс}} = \mathcal{E}_{(\text{н. в. э.})} + 4{,}44$ В (где $\mathcal{E}_{(\text{н. в. э.})}$ — потенциал электрода, измеренный по отношению к нормальному водородному электроду).

Наиболее корректный расчет поверхностного скачка потенциала $\Delta\chi^{M-V}$ можно произвести для границы металл – вакуум, поскольку для вакуума точно известна величина диэлектрической проницаемости. Для системы ртуть – вакуум $\Delta\chi^{\text{Hg}-V}$, рассчитанный по (14.22)

$$\Delta\chi^{\text{Hg}-V} = +3{,}13\ \text{В}, \tag{14.23}$$

(для расчета были использованы значения: $n_+(\mathrm{Hg}) = 8,125 \cdot 10^{22}$ см^3, $W^{\mathrm{Hg}-V} = 4,52$ эВ, $\varepsilon_s = \varepsilon_v = 1$).

Из соотношения между работой выхода электронов и поверхностным скачком потенциала

$$W^{M-S} = \widetilde{\mu}_e - \Delta\chi^{M-S} \quad \text{или} \quad W^{M-V} = \widetilde{\mu}_e - \Delta\chi^{M-V} \tag{14.24}$$

вычисляется электрохимический потенциал электронов металла $\widetilde{\mu}_e$ (для ртути: $\widetilde{\mu}_e^{\mathrm{Hg}} = -(W_e^{M-V} - e\Delta\chi^{M-V}) = -1{,}39$ эВ). Электрохимический потенциал электрона является объемной характеристикой металла и не зависит от природы контактирующей с ним среды, поэтому его значение может быть использовано в качестве критерия адекватности расчета других свойств межфазной границы металл–среда.

Поскольку электрохимический потенциал электронов при равновесии в разных фазах одинаков, т. е. $\widetilde{\mu}_e^{M-V} = \widetilde{\mu}_e^{M-\mathrm{H_2O}}$, то используя это равенство и (13.22), определим разность поверхностных скачков потенциала контактирующих ртути и воды

$$\Delta\chi^{M/\mathrm{H_2O}} = (W^{M/V} - W^{M/\mathrm{H_2O}} - e\chi^{M/V})/e \approx 1,55 \text{ В}, \tag{14.25}$$

который представляет собой скачок потенциала на границе ртуть — водный раствор поверхностно-инактивного электролита.

Чтобы согласовать эту величину с расчетом по (14.22), необходимо принять, что диэлектрическая проницаемость водного раствора, контактирующего с металлом, $\varepsilon_s = \langle\varepsilon_s\rangle \sim 2,5$ (угловые скобки означают усреднение по всей толщине ДЭС), а это означает, что в приповерхностном слое раствора сохраняются свободными, кроме электронных, еще и другие поляризационные моды.

Расчеты зависимости поверхностного скачка потенциала $\Delta\chi^{\mathrm{Hg}-S}$ от заряда σ_e при разных значениях $\langle\varepsilon_S^0\rangle$ представлены на рис. 14.2.

Из рисунка видно, что смещение потенциала и нулевого заряда в зависимости от величины диэлектрической проницаемости ε_s наиболее значительно при малых значениях ε_s, т. е. вблизи $\varepsilon_s \approx n_D^2$. Таким образом, единственный подгоночный параметр теории имеет вполне разумное физическое объяснение и хорошо коррелирует с термодинамическими представлениями, развитыми в главе 11.

Кроме этого, есть по меньшей мере еще три признака того, что теория правильно передает качественный характер этой зависимости:

а) металл заряжен положительно по отношению к раствору;

б) в области положительных зарядов производная заряда по потенциалу $d\sigma_e/d\Delta\chi^{M-S}$ выше, чем в катодной области, где $d\sigma_e/d\Delta\chi^{M-S}$ постоянна и равна $\sim$18 мкФ/см^2, в полном согласии с термодинамической величиной C (см. (11.70) и табл. 11.3);

в) при увеличении положительного заряда потенциал металла асимптотически стремится к некоторому постоянному значению, характеризующемуся тем, что граница электронной плотности достигает границы

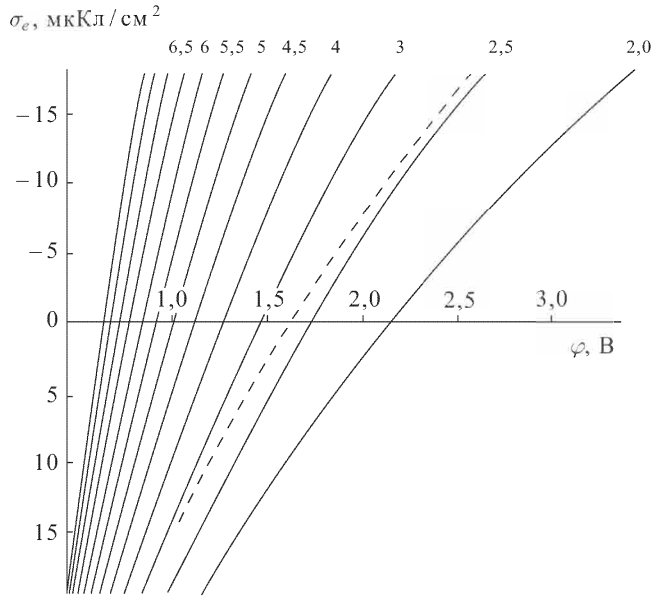


Рис. 14.2. Зависимость потенциала ртути от заряда поверхности при различных значениях ε_s (при расчете принято $n_+ = 8,125 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, $W_0 = 3,0$ эВ. Пунктиром нанесены экспериментальные данные в водном растворе 1 М NaF, цифры у кривых — диэлектрическая проницаемость раствора). Точка нулевого заряда совмещена с потенциалом 1,6 В

положительного заряда ионов и дальнейшее заряжение становится невозможным *).

14.1. Емкость ДЭС

Важной характеристикой межфазной границы металл – раствор является емкость двойного электрического слоя, которую в отличие от скачка потенциала на межфазной границе можно экспериментально измерить. Для того, чтобы иметь возможность сверить результаты теории с экспериментом,

*) Во избежание недоуменных вопросов необходимо отметить, что на основании данных, приведенных на рис. 14.2 следует, что в области отрицательных зарядов ($\sigma_e < 0$) производная $dv_e/d\Delta\chi = C$ получает отрицательный знак. Однако напомним, что под емкостью конденсатора в отличие от емкости уединенного проводника необходимо понимать отношение заряда конденсатора к разности потенциалов $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ его обкладок. Зарядом конденсатора называется *абсолютная* величина, равная по величине и противоположная по знаку заряда каждой из его обкладок. Таким образом, емкость конденсатора, являющаяся коэффициентом пропорциональности между зарядом и потенциалом, всегда положительна.

рассмотрим контакт металла не с индивидуальной жидкостью, а с разбавленным раствором электролита.

Потенциал электростатического поля любой системы равен сумме потенциала φ_e, возбуждаемого свободными зарядами и потенциала, возбуждаемого зарядами связанными φ_d,

$$\varphi = \varphi_e + \varphi_d. \tag{14.26}$$

Дифференцируя (14.26) по поверхностной плотности свободного заряда $\sigma^{\text{своб}}$ (т. е. в качестве независимой переменной здесь выступает свободный сторонний заряд поверхности металла; в дальнейшем будем опускать этот надстрочный индекс), получаем выражение для обратной величины дифференциальной емкости C^{-1} ДЭС межфазной границы M/S, состоящей из двух частей — электронной и дипольной:

$$\frac{d\varphi}{d\sigma} = \frac{d\varphi_e}{d\sigma} + \frac{d\varphi_d}{d\sigma} \quad \text{или} \quad C^{-1} = C_e^{-1} + C_d^{-1}, \tag{14.27}$$

что, в принципе, эквивалентно модели последовательно соединенных конденсаторов, несмотря на то, что здесь не заложено какой бы то ни было модели строения ДЭС.

Запишем выражение для емкости электронной части ДЭС в виде

$$C_e = \frac{d\sigma_e}{d\Delta\chi} = \frac{d\sigma_e}{dz}\,\frac{dz}{d\Delta\chi} = \frac{\rho_e}{\sigma_e}\,\frac{\varepsilon_s}{4\pi}, \tag{14.28}$$

(здесь ρ_e и σ_e соответственно объемная и поверхностная плотности свободного заряда). Из (14.28) и (14.18) сразу следует, что

$$C_e = \frac{\varepsilon_s}{4\pi}\,\frac{(1-\alpha)^2}{R_M(\alpha - \operatorname{tg}\delta)}. \tag{14.29}$$

Из уравнения (14.29) видно, что по мере увеличения отрицательного заряда поверхности металла, подведенного от внешней батареи, емкость электронной части ДЭС несколько уменьшается, хотя и не очень существенно (за счет уменьшения $\operatorname{tg}\delta$). В точке нулевого заряда для ртутного электрода в водном растворе разбавленного электролита емкость составляет величину $C_e \sim 20$ мкФ/см^2.

Второе слагаемое в (14.27) (обратная величина емкости дипольной части ДЭС) есть производная потенциала φ_d поля E_d, созданного поляризованным вблизи поверхности металла веществом, по поверхностному свободному заряду $d\sigma$ и может быть записано следующим образом:

$$\frac{d\varphi_d}{d\sigma} = C_d^{-1}. \tag{14.30}$$

Потенциал $\varphi_d = \varphi^{\text{связ}}$ однородного диэлектрика, в предположении постоянства внутри его объема вектора поляризации $\mathbf{P}$, равен

$$d\varphi_d = -4\pi P\,dz = -4\pi \sum (N_{is}\langle p_{is}\rangle)\,dz, \tag{14.31}$$

где N_{is} и $\langle p_{is}\rangle = p_{i0}\,\mathrm{th}\,(p_{i0}E/k_\mathrm{B}T) = p_{i0}\,\mathrm{th}\,(aE)$ (здесь $a = p_{i0}/k_\mathrm{B}T$) соответственно число диполей в единице объема и среднестатистический дипольный момент единичной частицы i-го сорта, рассчитываемый на основе статистической механики с учетом пространственного квантования.

Плотность связанного заряда внутри диэлектрика $\sigma^{\text{связ}} = \sigma_d = -P_n$ (P_n — нормальная слагающая вектора поляризации) и для бинарного разбавленного раствора

$$-d\sigma_d = dP = d(N_{1s}p_{1s}) + d(N_{2s}p_{2s})) = \\ = N_{2s}d\langle p_{2s}\rangle + \langle p_{2s}\rangle dN_{2s} \approx d(N_{2s}p_{2s}). \quad (14.32)$$

Поскольку концентрация растворителя в таком растворе практически не меняется, можно рассматривать растворитель как континуум с постоянной диэлектрической проницаемостью, а все изменения, происходящие в системе, относить только на счет растворенного вещества. С учетом (14.31) и (14.32) обратная величина (14.30) может быть выражена так:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi_d} = \frac{d\sigma}{d\sigma_d}\,\frac{d\sigma_d}{d\varphi_d} = \widetilde{\varepsilon}\,\frac{d\sigma_d}{d\varphi_d} = -\frac{\widetilde{\varepsilon}}{4\pi N_{2s}}\,\frac{dN_{2s}}{dz} - \frac{\widetilde{\varepsilon}}{4\pi\langle p_{02}\rangle}\,\frac{d\langle p_{2s}\rangle}{dz}. \quad (14.33)$$

Здесь принято, что $\dfrac{d\sigma}{d\sigma_d} \approx \widetilde{\varepsilon} = \mathrm{const}$, т. е. представляет эффективную диэлектрическую проницаемость, усредненную по всему дипольному слою, хотя, строго говоря, в неоднородном дипольном слое, сформировавшемся вблизи поверхности металла, необходимо решать полную систему уравнений электростатического поля, так как $\dfrac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\sigma^{\text{связ}}} = \dfrac{\rho^{\text{своб}}}{\rho^{\text{связ}}} = -\dfrac{\mathrm{div}\,\mathbf{D}}{4\pi\,\mathrm{div}\,\mathbf{P}}$. В дальнейшем для простоты будем опускать нижний индекс 2, имея при этом в виду только растворенное вещество.

Для поверхностно-инактивных веществ можно принять, что каждая частица растворенного вещества вплоть до поверхности металла занимает один и тот же объем в виде куба с ребром z. Тогда $dN_s/dz = -3N_s^{4/3}$, и

$$-\frac{\widetilde{\varepsilon}}{4\pi N_s}\,\frac{dN_s}{dz} = +\frac{3\widetilde{\varepsilon}}{4\pi}\,N_s^{1/3}. \quad (14.34)$$

Производную $d\langle p_s\rangle/dz$ представим как

$$\frac{d\langle p_s\rangle}{dz} = \frac{d\langle p_s\rangle}{dE}\,\frac{dE}{dz} = -4\pi\frac{d\langle p_s\rangle}{dE}eN_s\exp\left(\frac{p_{0s}\,\mathrm{th}\,(aE)E}{k_\mathrm{B}T}\right). \quad (14.35)$$

По законам электростатики

$$\frac{dE}{dz} = -4\pi\frac{d\sigma^{\text{связ}}}{dz} = -4\pi\rho^{\text{связ}} = \\ = -4\pi eN_s\exp\left(\frac{p_0\,\mathrm{th}\,(aE)E}{k_\mathrm{B}T}\right) = -4\pi eN_s\exp\,(aE)^2, \quad (14.36)$$

где $\rho^{\text{связ}} = N_s e$ — объемная плотность связанного заряда, представленного диполями растворенного вещества, описывается распределением Больцмана $N_s = N_{0s}\exp\,(-U_d/k_\mathrm{B}T)$. (Здесь N_s и N_{0s} — соответственно плотность поляризованных частиц и плотность вещества в объеме раствора).

При этом предполагается, что потенциальная энергия дипольной частицы в электрическом поле сил (при $p_0 E < k_B T$)

$$U_d = -p_0 \operatorname{th} \frac{p_0 E}{k_B T} E \approx -\frac{p_0^2 E^2}{k_B T}. \tag{14.37}$$

После подстановки выражения (14.35) в (14.33) с учетом того, что $\dfrac{d \operatorname{th} aE}{dE} = \dfrac{a}{\operatorname{ch}^2 aE}$ второе слагаемое в (14.33) будет иметь вид

$$\widetilde{\varepsilon} \frac{p_{0s} e N_{0s}}{k_B T} \frac{\exp(aE)^2}{\operatorname{th}(aE) \operatorname{ch}^2(aE)} = \widetilde{\varepsilon} \frac{p_{0s} e N_{0s}}{k_B T} \frac{2 \exp(aE)^2}{\operatorname{sh}(2aE)}. \tag{14.38}$$

Окончательное выражение для емкости дипольной части теперь можно записать как

$$C_d = \frac{d\sigma}{d\varphi_d} = \frac{3\widetilde{\varepsilon} N_{0s}^{1/3}}{4\pi} + \widetilde{\varepsilon} \frac{p_{0s} e N_{0s}}{k_B T} \frac{2 \exp(aE)^2}{\operatorname{sh}(2aE)}. \tag{14.39}$$

Функция $U(E) = \dfrac{2 \exp(aE)^2}{\operatorname{sh}(2aE)}$ во втором слагаемом (14.39) имеет минимум при $aE = 1$. Изменение напряженности поля E приводит к несимметричному возрастанию этой функции по обе стороны от минимума.

Качественно этот результат согласуется с экспериментом. В зависимости от дипольного момента p_{0s} и плотности N_{0s} (т. е. природы растворенного вещества) происходит смещение потенциала точки минимума, поскольку $-d\varphi = Edz = 4\pi N_s \langle p_s \rangle dz$. Увеличение температуры понижает емкость дипольной части, что также согласуется с экспериментом. В качестве иллюстрации на рис. 14.3 представлены результаты расчета емкости ДЭС 0,01 М раствора дипольного вещества с $p_{0s} = 1D$. Принято, что $C_e (\Delta\sigma = 0) = 30$ мкФ/см^2 и $(dC_e/d\sigma)_{\Delta\sigma=0} = 2,5$ мкФ/мкКл.

Отметим здесь важный физический результат этого анализа. Потенциал нулевого заряда, который обычно определяется по минимуму дифференциальной емкости при разбавлении раствора, соответствует определенной (не нулевой) напряженности поля E, знак которой при переходе через точку минимума не меняется. Эта напряженность зависит от природы растворенных частиц через их дипольные моменты p_{0s}.

Из (14.33) следует, что для незаряженной поверхности в разбавленных растворах (при $c < 0,01$ М, когда вторым слагаемым в (14.33) можно пренебречь) зависимость дипольной емкости от концентрации растворенной соли выражается формулой

$$C_d = \frac{3\widetilde{\varepsilon} N_{0_s}^{1/3}}{4\pi} \quad \text{или} \quad C_d^{-1} = \frac{4\pi N_{0s}^{-1/3}}{3\widetilde{\varepsilon}}. \tag{14.40}$$

В этом случае зависимость измеренной обратной емкости C^{-1} от $c^{-1/3}$ должна быть прямой с тангенсом угла наклона, равным $4\pi/3\widetilde{\varepsilon}$.

На рис. 14.4 нанесены обратные величины измеренной дифференциальной емкости ДЭС ртутного капельного незаряженного электрода в водных растворах солей NaF, KCl, $NaClO_4$ как функции $N_{0s}^{-1/3}$.

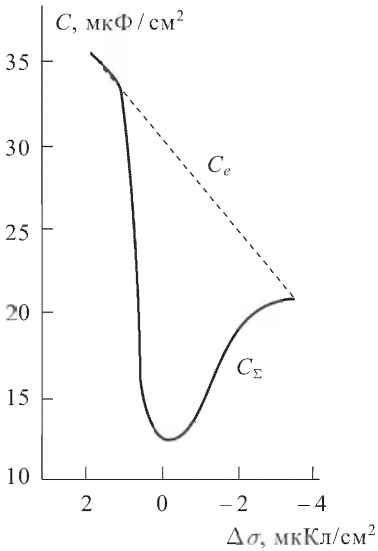


Рис. 14.3. Рассчитанная зависимость $C = C_e C_d/(C_e + C_d)$ от $\Delta\sigma$

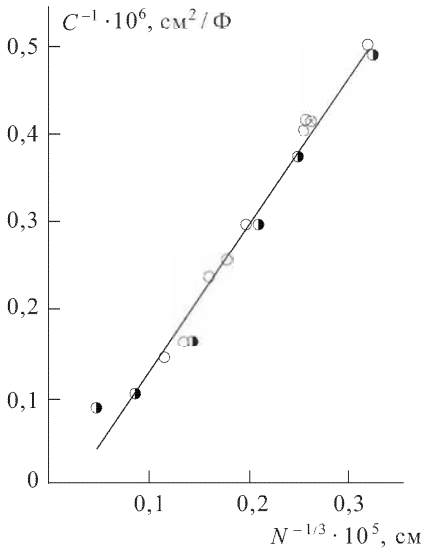


Рис. 14.4. График зависимости C^{-1} от плотности растворенной соли $N^{-1/3}$

Из рисунка видно, что эта зависимость имеет прямолинейный характер примерно до концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ М в соответствии с функцией $C^{-1} = f(c^{-1/3})$ формулы (14.40). Тангенс угла наклона (вычисленный по методу наименьших квадратов) $\Delta C^{-1}/\Delta c^{-1/3} \approx 0,168$ дает возможность оценить диэлектрическую функцию, которая из этих данных равна $\widetilde{\varepsilon} \approx 25$.

Заметим, что теория Гуи – Чепмена при использовании тех же экспериментальных данных приводит к диэлектрической проницаемости диффузного слоя $\varepsilon = 129$ в водном растворе, и ~ 60 в этиленгликолевом, что явно противоречит реальности, поскольку ε_s *в объеме воды* составляет 80, а этиленгликоля — 40, 7.

14.2. Поверхностная энергия

Поверхностное натяжение жидкости измеряется свободной энергией ее поверхности, отнесенной к единице площади. Поверхностная энергия включает в себя электростатическую, кинетическую, обменную, градиентную и корреляционную энергии. До сих пор не существует единого мнения относительно вклада каждого из этих слагаемых, однако известно, что от внешнего поля зависит лишь кулоновская составляющая поверхностной энергии. Поэтому оправданным является возможность показать зависимость изменения электростатической части поверхностного натяжения от внешнего поля. Для жидкого металла (например, ртути в контак-

те с раствором электролита) поверхностное натяжение легко измеримо, а его зависимость от внешнего заряда или потенциала выражается формулой (11.43).

Для модели однородного электронного газа, принятой в нашем рассмотрении, электростатическая часть поверхностной энергии (натяжения) будет иметь следующий вид:

$$\gamma = \gamma_{\max} - \int\limits_{-\infty}^{\infty} \chi(z)[n(z) - n_+(z)]\, dz. \tag{14.41}$$

Подставляя в (14.41) распределения (14.2) и (14.3) и его параметры (14.8) и (14.9), получим уравнение зависимости поверхностного натяжения от внешнего поля. Однако получаемое таким образом уравнение довольно громоздко, поэтому запишем его в более простой форме в виде изменения электрической энергии конденсатора с сосредоточенными обкладками:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\max} - \frac{1}{2}\,\Delta\chi^{M-S}\Delta\sigma, \tag{14.42}$$

здесь $\Delta\gamma = \gamma_{\max} - \gamma_\sigma$, $\Delta\sigma = \sigma_{\text{экм}} - \sigma_{\text{внешн}}$ — соответственно поверхностное натяжение в точке электрокапиллярного максимума и сторонний (подведенный от внешнего источника) заряд, локализованный на границе раздела $z = 0$.

Подставляя в (14.42) его выражение из (14.22), получим уравнение параболы

$$\Delta\gamma = \gamma_{\max} - \frac{4\pi e n_+ R_s^2 \beta}{\varepsilon_s[\alpha^2 + (1+\beta)^2]}\,\Delta\sigma - \frac{6\pi R_s(1+\alpha^2)}{\varepsilon_s[\alpha^2 + 91 + \beta)^2]}\,\Delta\sigma^2. \tag{14.43}$$

Восходящая ветвь параболы ($\sigma > 0$) и нисходящая ($\sigma < 0$) несимметричны, поскольку при $\sigma < 0$ второе слагаемое становится положительной величиной, а третье всегда отрицательно.

Вторая производная изменения поверхностного натяжения по заряду (являющаяся основным параметром, характеризующим форму параболы) в приближении независимости параметров R_s и β от заряда поверхности дает выражение для обратной емкости двойного слоя

$$\frac{\partial^2\Delta\gamma}{\partial\Delta\sigma^2} = \frac{8\pi R_s\beta(1+\alpha^2)}{\varepsilon_s[\alpha^2 + (1+\beta)^2]} = C^{-1}. \tag{14.44}$$

Расчет по (14.44) для ртутного электрода в водном растворе ($n_+ = 8,125 \times \times 10^{22}$ см$^{-3}$, $W = 3,0$ эВ и $\varepsilon_s = 2$) дает величину дифференциальной емкости ДЭС для границы ртуть–вода $C \approx 20$ мкФ/см^2, что одинаково близко к значениям, полученным из термодинамики (см. (11.45)), и к экспериментальным результатам.

На основании этих оценок можно видеть внутреннюю самосогласованность термодинамического и квантово-статистического расчетов основных характеристик ДЭС (потенциала, заряда, емкости, поверхностного натяжения) на границе металл — раствор. Не исключено, что учет дисперсии диэлектрической проницаемости раствора в поверхностном слое от напряженности поля приведет к лучшему согласию с экспериментом, таким образом, теория не закрыта для дальнейшего развития.

Заметим, что практически все свойства ДЭС определяются в основном тремя параметрами: плотностью свободных электронов n_e, отражающей свойства металла, диэлектрической проницаемостью ε_s, описывающей свойства внешней среды и работой выхода W, характеризущей взаимодействие обеих сред. Два из этих параметров (n_e и W) поддаются непосредственному экспериментальному определению, и только третий ε_s является свободным.

Этот краткий обзор некоторых сведений о строении межфазной границы металл – среда дает серьезные основания для уверенности в том, что большинство свойств этой границы совместно формируется электронными подсистемами металла и контактирующего с ним вещества (раствор электролита, расплав или диэлектрик).

ГЛАВА 15

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Термодинамика неравновесных процессов представляет собой дальнейшее развитие равновесной термодинамики и применима к любым системам при условии, что система находится в слабо неравновесном состоянии, т. е. вблизи состояния полного статистического равновесия. Неравновесная термодинамика наряду с аксиоматическим термодинамическим методом использует аргументацию на микроскопическом уровне, применяя уравнения механического движения отдельных частиц. В этой главе будут затронуты необратимые процессы, происходящие в пределах двойного электрического слоя.

15.1. Теория перенапряжения выделения водорода

В предыдущих разделах равновесное состояние контактирующей с металлом среды описывалось в виде континуума с обобщенными характеристиками N_s, ε_s, μ_s, α_s и др. Считалось, что в результате взаимодействия среды с электрическим полем металла молекулы среды не изменяют своей индивидуальности, а могут лишь деформироваться или изменять свою ориентацию под действием поля. Однако поле электрода даже в точке нулевого заряда, как было показно ранее, достаточно велико и способно не только поляризовать молекулы среды, но и привести их в такое возбужденное состояние (преимущественно колебательное), которое повлечет разрушение самой молекулы и распад ее на отдельные фрагменты. Так, например, для ртутного электрода в ТНЗ, в поле $E_{\text{ТНЗ}} = \dfrac{4\pi\sigma}{\varepsilon_s} = 7 \cdot 10^5$ СГСЕ энергия этого поля равна $W = \dfrac{\varepsilon_s}{8\pi} E^2 V \approx 16-18$ ккал/моль, что составляет лишь 1/5 термической энергии диссоциации воды. Поэтому молекулы монослоя воды, непосредственно соприкасающейся с металлом, испытывая сильное возбуждение перейдут в другое поляризованное состояние. Появится индуцированный дипольный момент (для данного поля он составляет величину $\sim$1 Д), межатомные связи растягиваются и молекула может диссоциировать на отдельные фрагменты. Из радиационной химии известно, что в поле сольватированного электрона вода распадается на следующие частицы: H, H_3O^+, OH^- ,OH, H_2, e_{aq} и др., константа скорости взаимодействия которых с электроном достигает величины порядка 10^{10} с. В этом разделе будем исходить из общепринятых представлений взаимодействия протонов воды с электронами металла.

Рассмотрим на основании приведенных общих соображений наиболее простую и хорошо изученную реакцию, протекающую на поверхности металла — реакцию выделения водорода. Процесс перехода электрона из металла в раствор по принципу Франка – Кондона возможен лишь тогда, когда

энергии электрона в металле (начальное состояние) и в атоме водорода (конечное состояние) одинаковы. Ни для одного из металлов это равенство в общем случае не выполняется. Так как энергия активации реакции выделения водорода положительна, то для выравнивания уровней необходимо, чтобы энергия электронов в атоме водорода понизилась до уровня Ферми, или энергия электрона в металле поднялась до его уровня в атоме водорода. И то, и другое может произойти только под воздействием теплового движения молекул среды или «реорганизации среды».

Предположим сначала, что выравнивание уровней происходит за счет понижения энергии электрона в атоме водорода (такое понижение может произойти, например, в результате флуктуации растворителя вблизи данного протона). Поскольку соответствующая флуктуация должна быть достаточно большой — требуемое понижение энергии обычно имеет величину порядка $0,3-1,0$ эВ, что составляет около $10-40\,k_{\mathrm{B}}T$, т. е. ее появление маловероятно. Поэтому число «низкоэнергетических» протонов, способных принять электрон из металла, при данном механизме реакции будет очень мало. Наоборот, число электронов металла, способных вступить в реакцию, будет практически неограниченным, так как оно равно числу электронов в металле на уровне Ферми. Таким образом, лимитирующим звеном, определяющим скорость реакции выделения водорода, в данном случае будут флуктуации молекул растворителя.

Подобный механизм переноса электрона, безусловно, возможен. Однако, по всей вероятности, он не является основным каналом реакции. Действительно, число низкоэнергетических протонов, появляющихся в результате флуктуаций, должно быть пропорционально общему числу протонов в растворе. Поэтому скорость реакции, характеризуемая величиной тока обмена, должна быть пропорциональна концентрации H^+. Однако опыт показывает, что величина тока обмена j_0 в широком интервале pH не зависит от pH. Это заставляет обратиться к рассмотрению второго канала реакции.

В металле при $T > 0$ всегда присутствуют максвелловские электроны с энергией $\varepsilon = p^2/2m$, превосходящей энергию Ферми $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ (здесь p — импульс электрона, m — его масса). Поэтому протонам необязательно «опускаться» до уровня Ферми — в металле всегда найдутся электроны, энергия которых равна энергии электрона в «среднем» атоме водорода (т. е. в атоме, окруженном растворителем, молекулярная структура которого мало отличается от средней). Конечно, число высокоэнергетических электронов в металле быстро падает с ростом их энергии (согласно формуле Максвелла — по закону $\exp\left(-p^2/2mk_{\mathrm{B}}T\right)$). Поэтому если энергия в «среднем» атоме водорода сильно отличается от энергии Ферми, число электронов, способных вступить в реакцию, будет весьма мало. Если оно много меньше числа «средних» протонов, то скорость реакции не будет зависеть от pH, что и наблюдается на самом деле.

Таким образом, второй канал реакции наиболее вероятен. Поэтому здесь его и рассмотрим, предварительно предположив, что число протонов-акцепторов в растворе существенно превосходит число вылетающих с поверхности металла электронов. В этом случае процесс перехода электронов

из металла в раствор будет подобен процессу вылета термоэлектронов из металла в вакуум, где число вакантных мест бесконечно велико. Чтобы подчеркнуть эту аналогию, мы сначала не будем конкретизировать физический смысл потенциального барьера, который в термоэлектронной эмиссии представляет работу выхода электрона W из металла в окружающую среду, подразумевая под ней просто разность энергий электрона в среде и в металле. Начнем с общего анализа процесса термоэлектронной эмиссии.

Поместим какой-либо металл во внешнюю среду. Если температура системы металл – среда равна нулю, то ни один электрон не сможет покинуть металл, так как энергия электрона в окружающей среде больше энергии Ферми в металле на величину W. Однако если $T > 0$, то в распределении Ферми появляются максвелловские электроны, для которых энергетический запрет на выход из металла снят, так как их энергия $\varepsilon \geqslant \varepsilon_F + W$. Часть их будет переходить во внешнюю среду (раствор) и заряжать ее отрицательно. Одновременно сам металл будет заряжаться положительно относительно внешней среды. Возникшее таким образом электрическое поле будет удерживать электроны вблизи поверхности раздела, что в конечном итоге приведет к образованию двойного электрического слоя. При этом электроны наружной обкладки двойного слоя, совершая тепловое движение во внешней среде, время от времени будут ударяться о поверхность металла и поглощаться ею. В результате, наряду с прямым током $\overrightarrow{j}$, из металла появится обратный ток $\overleftarrow{j}$ в металл.

При непрерывном истечении электронов из металла заряд двойного слоя все время будет увеличиваться. Это приведет к росту разности потенциалов между металлом и средой и тем самым к увеличению начальной высоты барьера W_0 на величину $e\varphi$. Увеличение W_0 сопровождается уменьшением потока электронов из металла, что в свою очередь замедляет рост потенциала φ. В конце концов при некотором $\varphi = \varphi_{eq}$ число электронов с энергией $\varepsilon \geqslant \varepsilon_F + (W_0 + e\varphi_{eq})$, вылетающих из металла, сравняется с числом электронов, поглощаемых его поверхностью, полный ток $j = \overrightarrow{j} - \overleftarrow{j}$ обратится в нуль и в системе установится равновесие. Если вылет электронов осуществляется в какой-либо диэлектрик (например, в чистую воду), то электрон попадает на уровень проводимости в данном диэлектрике, находящийся ниже уровня вакуума на величину взаимодействия электрона с данной средой. Тогда $W_0 = W_0^V - \Delta G_e^{\text{соль}} = W_0^V - \mu_e^S = W_0^V - (\mu_e^0 + k_{\text{B}} T \ln c_{\text{соль}})$.

Предположим теперь, что между металлом и окружающей средой уже установилось равновесие по электрону. Будем считать это состояние основным и рассмотрим небольшие отклонения от него, обусловленные тем, что к исследуемому металлическому образцу и противоэлектроду, помещенному в тот же раствор, приложили некоторую разность потенциалов. Последняя, очевидно, изменит величину W, равную в равновесии $W = W_{eq} = W_0 + e\varphi$, на величину $e\eta = -e(\varphi_{eq} - \varphi)$. Понятие $\eta = \varphi - \varphi_{eq}$, называемое *перенапряжением*, ведет свою историю от Нернста и, как видим, равно разности потенциалов электрода под током и равновесного потенциала. При этом предполагается, что равновесие осуществляется только

по электрону, т. е. $e\Delta\varphi^{M/S} = \mu_e^S - \mu_e^M$. Таким образом, перенапряжение реакции электронного обмена, например перенапряжение выделения водорода в одном и том же электролите при одинаковой плотности поляризующего тока j будет определяться природой металла, т. е. химическим потенциалом электрона данного металла.

При $j(\eta) = \overrightarrow{j}(\eta) - \overleftarrow{j}(\eta)$ между электродами потечет ток, так как благодаря уменьшению работы выхода $W = W_{eq} - e\eta$ прямой ток станет больше обратного. Поскольку вероятность перехода электрона во внешнюю среду определяется только величиной работы выхода, а отнюдь не механизмом ее формирования, для вычисления прямого тока $\overrightarrow{j}(\eta)$ из металла в раствор можно воспользоваться точно такими же рассуждениями, как и при расчете термоэлектронного тока из металла в вакуум. Здесь эту зависимость мы получим на современной основе.

Для участия в термоэлектронной эмиссии из твердого тела электрон должен обладать кинетической энергией не меньшей, чем $W + \varepsilon_F$. Состояния с такими большими энергиями очень слабо заполнены и для них вместо фермиевского распределения

$$f(\varepsilon) = \{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_\mathrm{B}T]\}^{-1} \tag{15.1}$$

можно воспользоваться больцмановской асимптотической формой этого выражения, а именно

$$f(\varepsilon) = \exp -(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_\mathrm{B}T. \tag{15.2}$$

Иначе говоря, для столь высоких энергий плотность электронов (с учетом двух направлений спина) в пространстве скоростей определяется асимптотикой формулы

$$f_0 dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{4}\left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_\mathrm{B}T}\right) \exp\left(\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv_x dv_y dv_z. \tag{15.3}$$

Электрон, способный пересечь поверхность кристалла, для того, чтобы выйти за пределы поверхности в x-направлении, должен приближаться к ней с x-компонентой скорости

$$v_x \geqslant [2(W + \varepsilon_F)/m]^{1/2} \tag{15.4}$$

независимо от компонент его скорости в плоскости yz. Поскольку электрон покинул твердое тело, потратив большую часть своей кинетической энергии на приобретение потенциальной энергии, он будет двигаться в x-направлении с гораздо меньшей скоростью

$$u_x = [v_x - 2(W + \varepsilon_F)/m]^{1/2}. \tag{15.5}$$

Тогда согласно (15.3),

$$n(v_x)dv_x = \frac{1}{4}\left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^3 \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_\mathrm{B}T}\right) \exp\left(mv_x^2/2k_\mathrm{B}T\right) J^2 dv_x, \tag{15.6}$$

где J обозначает интеграл

$$J = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-mv_y^2/2k_\mathrm{B}T\right) dv_y = (2\pi k_\mathrm{B}T/m)^{1/2}. \tag{15.7}$$

Подставляя (15.7) в (15.6), найдем число электронов, способных к эмиссии в бесконечно малом интервале скоростей $v_x + dv_x$

$$n(v_x)dv_x = (m^2 k_\mathrm{B}T/2\pi^2\hbar^3) \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_\mathrm{B}T}\right) \exp\left(mv_x^2/2k_\mathrm{B}T\right) J^2 dv_x. \tag{15.8}$$

Плотность тока, представляющего собой поток высокоэнергетичных электронов в положительном направлении оси x из металла наружу в окружающий вакуум, будет равна

$$j = \int\limits_{[2(w+\varepsilon_f)/m]^{1/2}}^{\infty} ev_x[D(v_x)]n(v_x)dv_x. \tag{15.9}$$

Здесь $D(v_x)$ — коэффициент прозрачности, который согласно квантовомеханическому рассмотрению должен быть введен даже в том случае, когда электрон обладает достаточной энергией для преодоления барьера. Доля отраженных электронов зависит от того, как именно изменяется поверхностный потенциальный барьер с расстоянием в атомном масштабе.

Обычно предполагается, что $D(v_x)$ не слишком сильно меняется на том малом интервале скоростей, который дает основной вклад в интеграл (15.9). Это предположение позволяет вынести множитель $D(v_x)$ за знак интеграла. Тогда после подстановки выражения (15.8) для $n(v_x)$ формула для плотности тока эмиссии принимает вид

$$\int\limits_{[2(w+\varepsilon_f)/m]^{1/2}}^{\infty} v_x \exp\left(-mv_x^2/2k_\mathrm{B}T\right) dv_x = \frac{k_\mathrm{B}T}{m} \exp\left[\frac{-(W-\varepsilon_F)}{k_\mathrm{B}T}\right], \tag{15.10}$$

(здесь произведена замена переменной $y = mv_x^2/k_\mathrm{B}T$). И после подстановки этого результата в (15.7) получим плотность тока термоэлектронной эмиссии

$$j = AT^2 D \exp\left(-W/k_\mathrm{B}T\right), \tag{15.11}$$

где $A = (emk_\mathrm{B}^2/2\pi^2\hbar^3)$, которая определяется отношением работы выхода W к тепловой энергии $k_\mathrm{B}T$. Формула (15.11) представляет собой закон Ричардсона–Дэшмана для термоэлектронной эмиссии.

Входящий в формулу (15.11) коэффициент $D(v_x)$ — вероятность туннелирования — в простейшем случае определяется формулой Гамова

$$D(v_x) = \exp(-2\delta k_F) \approx \exp\left(-\frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2m(W-e\eta)}}\right), \tag{15.12}$$

где $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ и δ — соответственно волновой вектор Ферми (n — плотность свободных электронов в объеме металла) и толщина потенциального барьера, которую в наиболее простом случае приравняем к эффективной протяженности двойного слоя (см. формулу для R_s), т. е.

$$\delta \approx R_s = \hbar/\sqrt{2m(W-e\eta)}. \tag{15.13}$$

Теперь если мы воспользуемся формулой (15.11) для описания выхода электрона из металла в раствор с учетом тех изменений высоты потенциального барьера, которые проявляются при контакте металла с раствором, то получим выражение

$$\overrightarrow{j}(\eta) = AT^2 \exp\left(-\frac{2\hbar k_f}{\sqrt{2m(W_{eq}-e\eta)}}\right) \exp\left(-\frac{W_{eq}-e\eta}{k_B T}\right) = \overrightarrow{j}_0 \exp(\widetilde{\eta}). \tag{15.14}$$

Уравнение (15.14) отличается от уравнения Ричардсона — Дэшмана лишь тем, что в показателе экспоненты фигурирует не просто работа выхода, а высота потенциального барьера $W = W_0^V - (\mu_e^0 + k_B T \ln c_{\text{соль}}) - e\eta = W_{eq} - e\eta$, зависящая как от состава раствора, так и от перенапряжения $\tilde{\eta}$. В (15.14) приняты следующие обозначения:

$$\overrightarrow{j}_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2mW_{eq}}} - \frac{W_{eq}}{k_B T}\right), \tag{15.15}$$

$\widetilde{\eta} = \frac{e\eta}{k_B T}\left(1 + \frac{2\hbar k_F k_B T}{2W_{eq}\sqrt{2mW_{eq}}}\right) \approx \frac{e\eta}{k_B T}$, поскольку практически для большинства металлов $\frac{2\hbar k_F k_B T}{2W_{eq}\sqrt{2mW_{eq}}} < 0{,}05$ А — универсальная постоянная Ричардсона.

Чтобы найти обратный ток, заметим, что в состоянии равновесия $\overrightarrow{j}(0) = \overleftarrow{j}(0)$. При $\eta \neq 0$ величина обратного тока $\overleftarrow{j}(\eta)$ будет, конечно, зависеть от η. Но так как плотность электронов во внешней обкладке двойного слоя много меньше плотности электронов внутри металла, то возможные изменения $\overleftarrow{j}(\eta)$ по сравнению с изменениями $\overrightarrow{j}(\eta)$ будут весьма малы. Поэтому мы не сделаем большой ошибки, положив $\overleftarrow{j}(\eta) = \overrightarrow{j}(0) \approx \overrightarrow{j}(0)$. В этом приближении полный ток равен

$$j(\eta) = \overrightarrow{j}(\eta) - \overrightarrow{j}(0) = \overrightarrow{j}_0(e^{\widetilde{\eta}} - 1) \tag{15.16}$$

или

$$\ln(e^{\widetilde{\eta}} - 1) = \ln j_0 - \ln j. \tag{15.17}$$

Продифференцировав обе части (15.11) по $\widetilde{\eta}$, получим уравнение

$$\frac{d\ln j}{d\widetilde{\eta}} = \frac{e^{\widetilde{\eta}}}{1 - e^{\widetilde{\eta}}}. \tag{15.18}$$

Из (15.18) сразу следует, что при малых перенапряжениях $\widetilde{\eta} < 1$ зависимость (15.18) отклоняется от прямолинейной, а при стремлении $\widetilde{\eta} \to 0$

$$\lim_{\widetilde{\eta}\to 0} \frac{\Delta \ln j}{\Delta \widetilde{\eta}} = \lim_{\eta \to 0} \frac{e^{\widetilde{\eta}}}{1 - e^{\widetilde{\eta}}} = \infty, \tag{15.19}$$

ток поляризации не зависит от величины потенциала и очевидно связан с процессами саморастворения или с какими-то иными явлениями. Рис. 15.1 и особенно 15.2 и 15.3 хорошо иллюстрируют это положение.

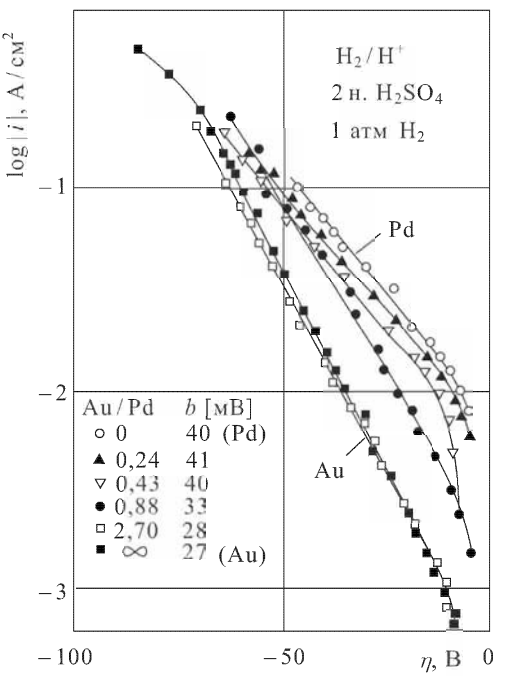


Рис. 15.1. Зависимость плотности тока от перенапряжения выделения водорода на Au и Pd и их сплавах в водных растворах 2 н. H_2SO_4

При $\widetilde{\eta} \geqslant 1$ можно пренебречь единицей под знаком логарифма в левой части (15.17), и величина тока определяется уравнением

$$j = j_0 \exp(\widetilde{\eta}) \tag{15.20}$$

или, что то же,

$$\widetilde{\eta} = -\ln j_0 + \ln j, \tag{15.21}$$

которое эмпирическим путем было получено Тафелем и носит его имя

$$\eta = a + b \ln j, \tag{15.22}$$

где $a = -\lg j_0$, $b = k_B T/e$.

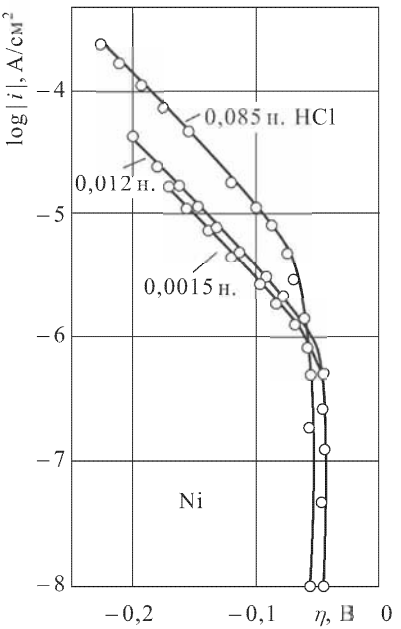


Рис. 15.2. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Ni в водных растворах HCl

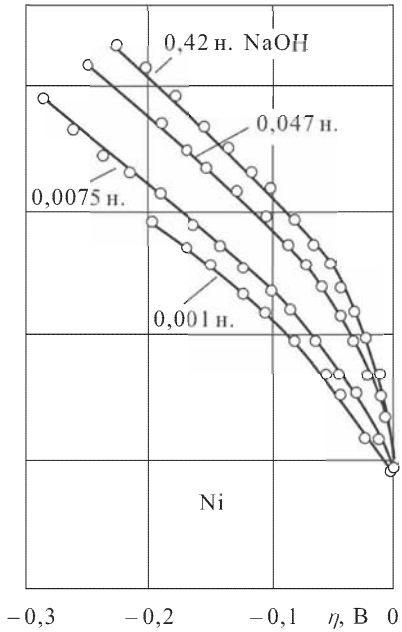


Рис. 15.3. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Ni в водных растворах NaOH

В широком диапазоне перенапряжений формула (15.21) хорошо подтверждается для многих металлов, исследованных в разных растворах в различных лабораториях (рис. 15.4).

Однако несмотря на то, что тафелевские зависимости хорошо выполняются для всех металлов (см. рис. 15.4), наклон их имеет для разных металлов иногда довольно большие отклонения от теории. В табл. 15.1 (с. 331) приведены величины $d\lg j/d\eta = b$ для большинства наиболее часто исследуемых металлов в водных растворах 0,1 М HCl при 25 °C, в интервале плотностей тока $\Delta \lg j$.

Данные, приведенные в таблице и на рис. 15.4, свидетельствуют о том, что наклон тафелевской прямой имеет неодинаковую величину для разных металлов и сильно зависит от интервала плотности поляризующего тока (так, плотности тока $j = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см^2 для Pt, Rh и других металлов соответствуют низкие перенапряжения, в то время как для Hg, Pb и других — высокие). Уравнение Тафеля не учитывает природу металла и одинаково

при всех плотностях тока. Это обстоятельство послужило стимулирующим фактором для объяснения реакции водородного перенапряжения различными механизмами. Однако до сих пор данная проблема содержит ряд нерешенных вопросов и требует дальнейшей разработки.

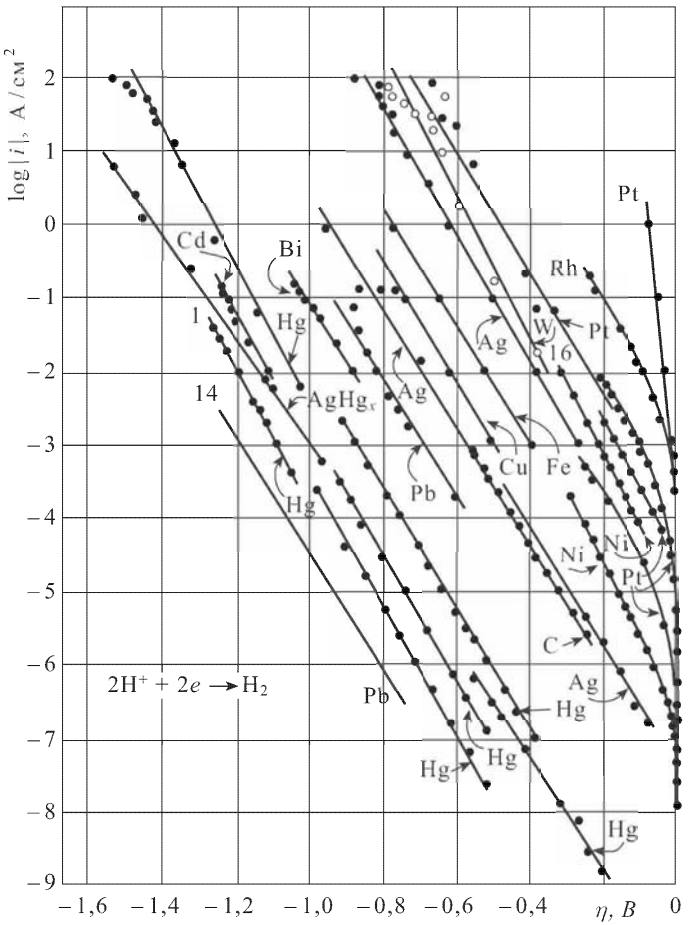


Рис. 15.4. Перенапряжение выделения водорода на различных металлах по результатам измерений разных авторов

Уравнение (15.14) включает в себя природу металла (через такие параметры металла, как электронная плотность, работа выхода) и дает возможность улучшить согласие с экспериментом за счет введения зависимости работы выхода от напряженности внешнего поля (при учете эффекта Шоттки и более строгой записи процессов туннелирования). Очевидно, что разные углы наклона для одного и того же металла в различных интервалах плотности тока можно объяснить за счет названных эффектов.

Перенапряжение выделения водорода при весьма низких плотностях тока ($\widetilde{\eta} \to 0$) происходит при отклонении от «тафелевской» зависимости (15.22), что вызвало в свое время появление многочисленных предположений о различных механизмах выделения водорода в этой области потенциалов и повлекло более тщательное изучение этого процесса. Так, например, при исследовании водных растворов разной концентрации и природы электролита на ртутном электроде показано, что в этой области перенапряжений коэффициент наклона в два раза меньше тафелевского.

Результатом анализа этих данных и ряда других соображений явилась теория так называемого безбарьерного механизма разряда ионов водорода

Таблица 15.1

Металл	Ag	Au	Co	Cu	Hg	Mn	Nb	Ni
b, мВ	57	71	150	105	116	80	57	101
$-\Delta \lg j$, А/см^2	6–1	5,6–2,4	6–2	5,5–2	6–1	5,5–3,5	6–2	5–1,5
Металл	Pb	Pd	Pt	Rh	Ta	Tl	W	Zn
b, мВ	118	25	43	55	85	53	60	120
$-\Delta \lg j$, А/см^2	6,6–2,8	2,9–1,4	3,4–0	3,4–3,0	6–1	6–2	3–21	3–1

на металлических электродах в области малых токов. На самом же деле, как это следует из уравнения (15.14), механизм эмиссии электронов из металла в раствор не зависит от плотности тока, а разный наклон кривых определяется разными методами аппроксимации уравнения. И действительно, из рис. 15.1–15.3 видно, что зависимости $\lg i - \eta$ плавно сопрягаются в переходной области, не обнаруживая каких-либо особых изменений. Обращает на себя внимание то, что в области малых токов наклон $\dfrac{d \lg j}{d\eta}$ не зависит от природы металла и состава раствора (растворителя, растворенного вещества и добавок поверхностно-активных солей), в то время как в области тафелевского наклона наблюдается сильная зависимость от состава раствора (концентрации кислоты, поверхностно-активных веществ).

Линейный характер зависимости $\dfrac{d \ln j}{d\eta}$ при малых $\widetilde{\eta}$ совершенно не зависит от pH раствора в широком интервале изменения pH среды. На рис. 15.5 показаны зависимости $\log j - \eta$ при различных значениях pH (при постоянной общей ионной концентрации среды, равной $\sum c_i z_i^2 = 0,6$ М) в присутствии постороннего электролита на ртутном электроде. На рис. 15.6 приведены поляризационные зависимости при постоянной pH, но с добавками индифферентного электролита KCl разной концентрации. Видно, что десятикратное увеличение концентрации KCl, так же как и увеличение pH на единицу, сдвигает потенциал электрода на одинаковую величину, равную $2,3 k_B T/e = 0,059$ В. Отметим, что такое же смещение наблюдается и при добавках любых электролитов.

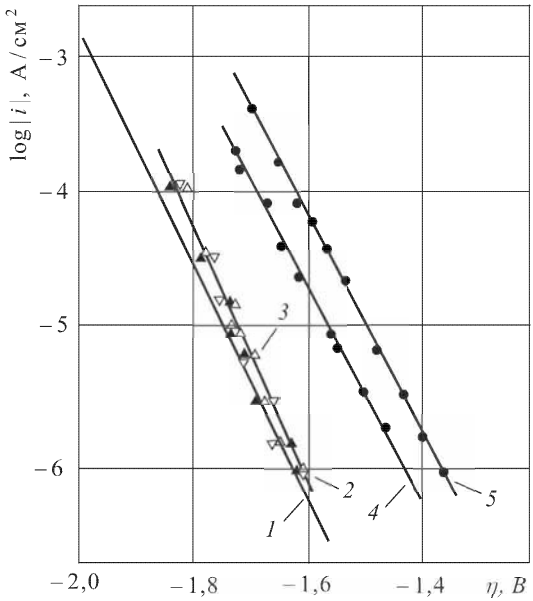


Рис. 15.5. Перенапряжение выделения водорода на ртути в водных растворах HCl при разных *pH*: *1* — 13,3, *2* — 12,8, *3* — 11,1, *4* — 6,9, *5* — 6,3

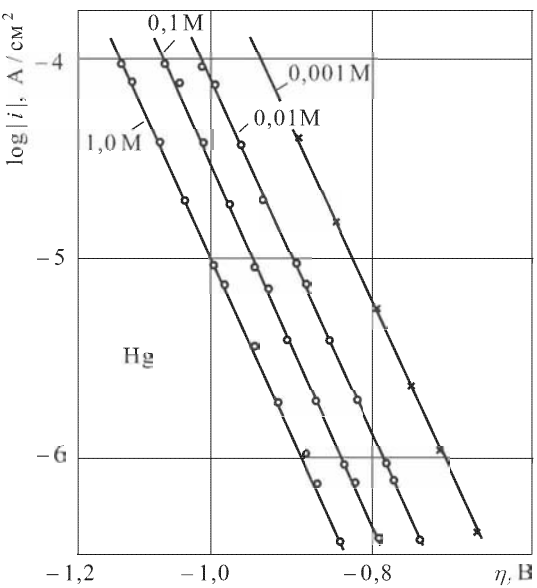


Рис. 15.6. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Hg в водных растворах 0,991н. HCl при добавках KCl

Независимость $d\eta/d\ln j$ от природы металла и раствора свидетельствует об универсальности уравнения (15.14) и единстве механизма электронного обмена между металлом и раствором.

Отметим попутно, что для области малых перенапряжений следует очень интересный вывод. А именно, энергия активации «безбарьерного» процесса выделения водорода при перенапряжении $0 < \eta < 0,4$ В равна $\sim 0,1-0,2$ эВ и не зависит от природы среды и наличия поверхностно-активных веществ в растворе и совпадает с энергией активации электропроводности практически для всех электролитов в водных растворах, которая также не зависит от природы растворенных солей (разве что исключение составляют кислоты, для которых энергия активации электропроводности несколько ниже и равна $\sim 0,1$ эВ). Ранее было показано (см. гл. 7), что энергия активации реакции взаимодействия гидратированного электрона с любыми веществами также имеет величину порядка 3–4 ккал/моль (0,15–0,20 эВ). Эти факты наводят на мысль, что механизм передачи заряда на границе металл – раствор в области малых отклонений потенциала от равновесия имеет характер омического сопротивления и вовсе не связан с каким-либо механизмом химического взаимодействия компонентов системы. И, действительно, из (15.14) следует, что

$$\frac{d\ln j}{d\eta} = \text{const} = \frac{dj}{d\eta}\frac{1}{j} = \frac{\varkappa}{j} \quad \text{или} \quad \rho j = \text{const} \text{ — закон Ома,} \qquad (15.23)$$

здесь $\varkappa$ и $\rho = 1/\varkappa$ соответственно удельные электропроводность и сопротивление двойного электрического слоя.

Теперь снова обратимся к току обмена. При $\eta = 0$ уравнение (15.14) приобретает форму

$$\lg j_0 = \lg(AT^2) - \frac{2hk_F}{\sqrt{2mW_{eq}}} - \frac{W_{eq}}{k_{\text{B}}T}.$$

Подставив в это выражение числовые величины (выразив волновой вектор Ферми через электронную плотность $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$), получим окончательно

$$\lg j_0 = \lg(AT^2) - \frac{1,13\widetilde{n}^{1/3}}{\sqrt{2mW_{eq}}} - \frac{5043W_{eq}}{T}. \qquad (15.24)$$

Здесь j_0 измеряется в $\text{А}/\text{см}^2$, W_{eq} — в эВ; $\widetilde{n} = n \cdot 10^{-22}\text{см}^{-3}$.

До сих пор мы рассматривали только те стороны термоэлектронной эмиссии, которые являются общими для всех систем. Теперь перейдем к рассмотрению специфических черт этого явления, характерных именно для границы металл — водный раствор электролита. Заметим, что при погружении любого металла в воду начинается выделение водорода. Обычно этот процесс мало заметен, так как количество выделяющегося водорода (на единицу поверхности) очень мало. Однако при переходе к пористым металлам с развитой поверхностью выделение водорода становится столь интенсивным, что его легко обнаружить визуально.

Наблюдаемый факт выделения водорода у всех металлов указывает на то, что этот процесс связан с наиболее общим свойством металлов — с наличием у них свободных электронов, способных к эмиссии. Последние, как

об этом уже говорилось, при $T > 0$ должны самопроизвольно переходить во внешнюю среду. В воде они, однако, не остаются свободными, а сразу же захватываются протонами, что в конечном итоге и приводит к образованию водорода. Поэтому входящая в (15.24) высота потенциального барьера W_{eq} в данном случае имеет смысл энергии активации для реакции выделения водорода. Опыт показывает, что по прошествии некоторого времени выделение водорода прекращается. Как уже отмечалось выше, это указывает на то, что в системе достигается стационарное состояние с потенциалом $\varphi = \varphi_{eq}$, при котором полный ток из металла равен нулю. А так как абсолютные значения токов обмена могут быть очень малы, время установления равновесия может достигать иногда многих часов.

Все входящие в правую часть уравнения (15.24) величины могут быть определены из независимых экспериментов. Так, например, плотность свободных электронов может быть рассчитана из опытов по эффекту Холла. Величину энергии активации определяют, используя ту же формулу (15.24), из которой следует, что значение W_{eq} вычисляется из наклона прямой в координатах $\lg j - 1/T$.

Результаты расчетов тока обмена по формуле (15.24) и энергии активации реакции выделения водорода в водных растворах, вычисленной из температурной зависимости плотности тока, для некоторых металлов представлены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Металл	Hg	Pb	Sn	Cu	Fe	Pt
$\widetilde{n}$, см$^{-3}$	8,125	6,6	7,24	16,9	21,3	23,2
W_{eq}, эВ	0.92	1.04	0,91	0.69	0,62	0,32
$-\lg j_0$, А/см^2	11,9	12,6	9,2	7,4	5,8	3.3
$-\lg j_0$ (эксп)	11,9	12,4	10,0	8,0	5,6	3,0

Из таблицы видно, что расхождение между теорией и опытом не превышает 10 %. Учитывая трудность получения воспроизводимых экспериментальных результатов, поскольку в области малых перенапряжений меняется характер зависимости $\lg j - \eta$, а также отсутствие единообразия условий проведения эксперимента в разных лабораториях, можно утверждать, что рассчитанные значения $\lg j_0$ и W_{eq} хорошо согласуются с опытом.

Теперь можно сказать, что формула Ричардсона–Дэшмана и уравнение Тафеля генетически связаны друг с другом и описывают один и тот же физический процесс — выход электронов металла за пределы его поверхности под влиянием теплового движения и внешнего поля. Тот факт, что в одном случае W_{eq} имеет смысл работы выхода, а в другом — энергии активации реакции выделения водорода, не меняет вида зависимости $j = j(\eta)$, поскольку последняя определяется величиной энергетического скачка W

на границе металл – окружающая среда, а не природой тех уровней, на которые переходит электрон.

Остановимся на физическом смысле работы выхода и работы (энергии) активации. Если сопоставить непосредственно измеренные работы выхода разных металлов в вакуум W^{M-V} с работой выхода в воду W^{M-H_2O} и с энергией активации W_{eq}, легко заметить, что между ними наблюдается сильное различие. Это и неудивительно, так как данные параметры характеризуют разные процессы. Действительно, W^{M-V} представляет собой работу переноса электрона с уровня Ферми в металле в вакуум, где концентрация электронов столь мала, что они ведут себя подобно идеальному газу невзаимодействующих частиц. Величина W^{M-H_2O} определяет работу переноса электрона с уровня Ферми на уровень проводимости в воде. Так как скорость теплового электрона $v \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 10^7$ см/с, то он пролетает мимо «неподвижной» молекулы воды за время порядка 10^{-15} с. Поэтому он может взаимодействовать только с оптическими электронами молекулы воды, вызывая появление индуцированного дипольного момента $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$. Этого, однако, оказывается достаточно для того, чтобы работа выхода электрона в воду оказалась примерно в полтора раза меньше работы выхода в вакуум.

Электрон не может долго оставаться на уровне проводимости. Если он случайно задержится в какой-то точке пространства на время, достаточное для того, чтобы успеть развернуть своим электрическим полем диполи окружающих его молекул воды, он сразу перейдет в гораздо менее подвижное (гидратированное) состояние. При этом, как известно, выделится энергия электростатического взаимодействия электрона с молекулами воды, равная $\Delta G_{\text{гидр}} = -1,57$ эВ (энергия гидратации электрона). Таким образом, энергия гидратированного электрона на $1,57$ эВ ниже энергии W^{M-H_2O} на уровне проводимости.

Заметим, что протон, так же, как и электрон, представляет собой точечный заряд. Поэтому электростатическая энергия взаимодействия с окружающими его молекулами воды также должна равняться $\sim 1,6$ эВ, а его уровень W_a должен лежать на $\sim 1,6$ эВ ниже уровня проводимости, т. е. энергия активации реакции выделения водорода должна равняться $W_a \approx$ $\approx W^{M-H_2O} - 1,6$ эВ. Если учесть, что растворенные в воде соли изменяют уровень проводимости электрона, то согласие с экспериментом становится довольно близким.

Процессы, происходящие на аноде, не могут быть описаны уравнением Ричарсона – Дэшмана, поскольку последнее определяет ток из металла в раствор, а на аноде ток течет в обратном направлении — из раствора в металл. При этом показатель экспоненты в (15.14) обращается в нуль, и всякая зависимость анодного тока от работы выхода W_{eq} и перенапряжения η исчезает. Это и понятно: для электронов, поглощаемых металлом из раствора, $W = W_{eq} - e\eta$ определяет уже не высоту энергетической ступеньки, на которую должны подняться электроны, а «глубину» энергетической

«ямы», в которую они должны свалиться. Но вероятность падения в «яму» не зависит от ее глубины.

15.2. Туннельные явления в электрохимии

Анализ уравнения (15.14) показывает, что при высоких перенапряжениях реакции выделения водорода существенное влияние на величину тока оказывает слагаемое, связанное с подбарьерным проникновением (туннелированием) электрона за пределы поверхности металла. Представление о туннелировании частиц возникло почти одновременно с квантовой механикой. Поскольку электрон описывается волновой функцией, он может проникать в классически запрещенную область, т. е. туннелировать через достаточно тонкий потенциальный барьер без какого-либо реального «туннеля». Другими словами, согласно квантовой механике электрон проходит через барьер, не имея достаточно энергии для того, чтобы преодолеть его.

В твердых телах даже сильно связанные с атомом или ловушкой электроны могут не оставаться у одних и тех же узлов, а перескакивать от одного узла к другому главным образом благодаря туннелированию. Такой процесс привлекался для объяснения некоторых объемных явлений переноса в полупроводниках и молекулярных кристаллах. В последнем случае рассматривался переход электронов от одной молекулы к другой (соседней) под действием приложенного извне электрического поля.

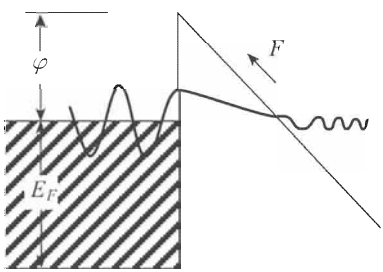


Рис. 15.7. Туннелирование по Фаулеру – Нордгейму

Фаулер и Нордгейм, опираясь на эффект туннелирования, объяснили основные черты холодной электронной эмиссии при воздействии сильного внешнего электрического поля — явления, которое оставалось необъясненным с момента его открытия. Они предложили одномерную модель (рис. 15.7). Электроны в металле удерживаются потенциальными стенками, высота которых определяется работой выхода W плюс энергия Ферми ε_F. Под воздействием внешнего электрического поля энергетический барьер в виде «ступеньки» трансформируется в треугольный профиль. При этом эффективная толщина «стенки» существенно уменьшается с увеличением внешнего сильного электрического поля E, позволяя электронам туннелировать через потенциальный барьер. Величина тока эмиссии в данном случае подчиняется уравнению

$$j = AT^2 \exp\left[-\frac{8(2m)^{1/2}W^{3/2}}{3hEe}\right]. \qquad (15.25)$$

Почти сразу эти идеи нашли дальнейшее применение при исследовании туннельных явлений в системах проводник – изолятор – проводник.

В настоящее время широкое распространение получила туннельная спектроскопия, основной особенностью которой является потеря электроном энергии $h\nu$ при взаимодействии с молекулой при туннелировании через барьер. Потеря энергии связана с инициированием молекулярных возбуждений и изменением при этом колебательных состояний адсорбированных в барьере молекул. Такой неупругий процесс обусловливает появление дополнительного канала для тока, в результате чего на вольтамперной кривой обнаруживается изгиб. Такой изгиб появляется при некотором пороговом потенциале эмиттера $\varphi_0 = h\nu/e$ (где $h\nu$ — энергия возбуждения адсорбционного центра). При дальнейшем увеличении φ ток, связанный с этим процессом, будет возрастать, поскольку увеличивается число состояний для неупругого туннелирования.

Первая производная тока по напряжению при $\varphi = \varphi_0 = h\nu_0/e$ претерпевает скачок, а на второй производной $d^2j/d\varphi^2$ появляется пик в виде узкого колоколообразного максимума на обычно достаточно гладком фоне. Эти вторые производные $d^2j/d\varphi^2$ или чаще $d^2\varphi/dj^2$ и представляют собой туннельные спектры. Интенсивность спектральных линий позволяет определять ориентацию молекул адсорбата и энергию их взаимодействия с подложкой.

Вообще говоря, реализуется большое число таких частот, проявляющееся в значительном числе изломов на вольтамперных кривых, что и позволяет говорить о спектре исследуемых молекул.

Можно ожидать, что этот «неупругий» спектр связан со спектром поглощения исследуемого вещества в инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой области излучения. На рис. 15.8 для примера приведены спектры: туннельный (*а*) и инфракрасный (*б*) для углеводорода.

Обычно в туннельной спектроскопии используют невысокие напряжения, энергия которых сопоставима с энергией инфракрасного излучения. Поэтому до сих пор, как правило, исследовались колебательные характеристики адсорбированных частиц.

Электрохимический эксперимент в условиях катодной поляризации позволяет продвинуться в исследовании более высоких энергий возбуждения молекул. При этом анализируются вольтамперные кривые и изменение проводимости на переменном токе в виде $C - \varphi$-зависимостей (где C — емкость двойного электрического слоя, определяемая как $C = d\sigma/d\varphi$, а σ — плотность поверхностного заряда).

На рис. 15.9 приведены вольтамперные и емкостные зависимости для системы, состоящей из ртутного капельного электрода, погруженного в раствор, содержащий соли меди и кадмия на фоне 1 М KCl и эти же зависимости в присутствии поверхностно-активного вещества — триэтилфосфата.

Видно, что фоновая вольтамперная кривая (1 М KCl) имеет прямолинейный вид (омическая поляризация) и может определяться в основном упругим туннелированием электронов. Процессы взаимодействия ионов меди

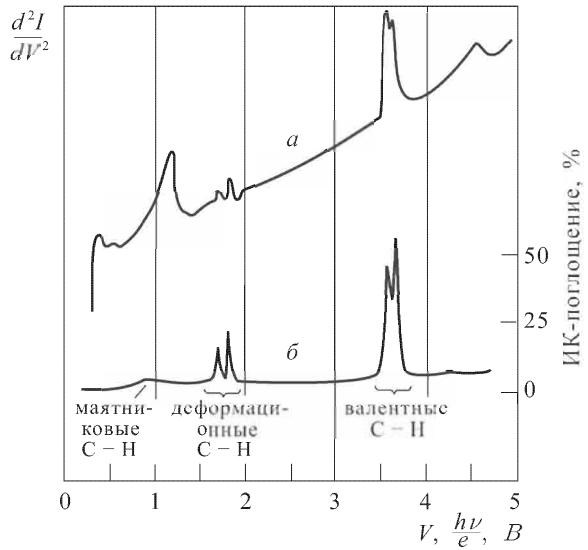


Рис. 15.8. Туннельный (*а*) и инфракрасный (*б*) спектры углеводорода с большим молекулярным весом при $T = 4,2$ К

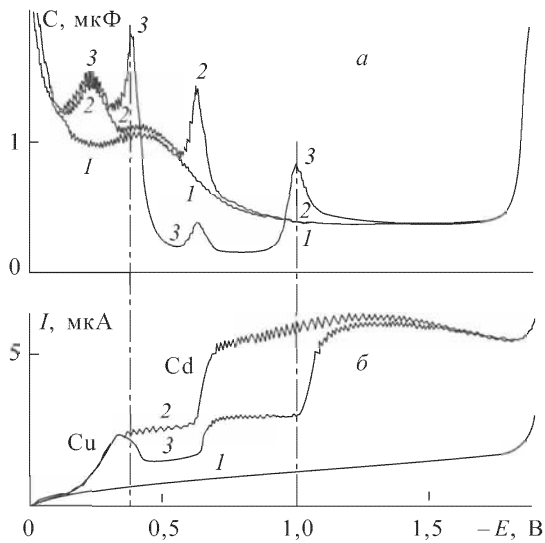


Рис. 15.9. Вольтфарадные (*а*) и вольтамперные (*б*) зависимости Hg-электрода в растворе, содержащем Cu^{2+}, Cd^{2+} и триэтилфосфат на фоне 1 М KCl; *1* — раствор KCl, *2* — $Cu^{2+}(1,0\cdot10^{-4}$ М$)+Cd^{2+}(1,6\cdot10^{-4}$ М$)$, *3* — $Cu^{2+}(1,0\cdot10^{-4}$ М$)+Cd^{2+}(1,6\times$ $\times10^{-4}$ М$)$ + триэтилфосфат $(2,5\cdot10^{-3}$ М$)$

и кадмия с электроном вызывают резкое увеличение тока при потенциалах порядка 0, 24 В и 0, 63 В соответственно.

При этих потенциалах также наблюдается возникновение максимумов на $C-\varphi$-кривой. Таким образом, резкий излом на вольтамперной кривой сопровождается появлением максимума на емкостной зависимости, т. е. наблюдается полная аналогия с туннельными спектрами. Добавление поверхностно-активного вещества (в данном примере триэтилфосфата) вызывает изменение как вольтамперных, так и емкостных кривых. На вольтамперной кривой появляются новые изгибы, которые соответствуют максимумам на емкостной зависимости. При этом снижается величина тока при восстановлении кадмия, в то же время уменьшается величина пика измеряемой дифференциальной емкости, соответствующей процессу восстановления кадмия.

Из радиационной химии известно, что поглощение сольватированных электронов в смесях осуществляется преимущественно молекулами более полярного вещества. Главная особенность таких смесей — существенное влияние малого количества полярной жидкости на свойства сольватированного электрона в неполярной жидкости. При этом наблюдается смещение максимума полосы оптического поглощения электрона. Это положение иллюстрируется данными рис. 15.10, на котором приведены

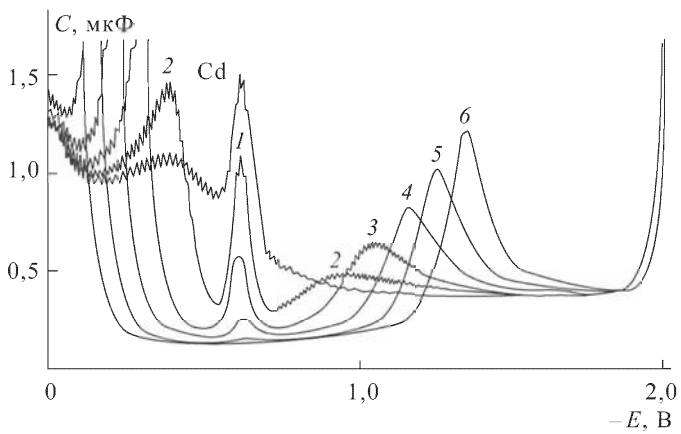


Рис. 15.10. Влияние добавки *втор-н*-бутанола в раствор Cd^{2+} ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в 1 М KCl; *1* — 0; *2* — $3,13 \cdot 10^{-2}$; *3* — $6,25 \cdot 10^{-2}$; *4* — $12,5 \cdot 10^{-2}$; *5* — $25 \cdot 10^{-2}$; *6* — $50 \cdot 10^{-2}$ М *втор-н*-бутанола

вольтфарадные кривые процесса восстановления кадмия с добавками *втор-н*-бутанола различной концентрации.

Видно, что измеряемая дифференциальная емкость двойного электрического слоя ртутного электрода практически полностью отвечает приведенным выше положениям: величина дифференциальной емкости,

соответствующая процессу восстановления кадмия, падает по мере увеличения концентрации поверхностно-активного вещества, а максимумы емкости, соответствующие взаимодействию электрона с молекулами бутанола, смещаются с изменением концентрации последнего.

Исследование емкостных характеристик межфазной границы металл – раствор электролита в присутствии различных органических веществ выявили основную особенность вольтфарадных кривых — их независимость от природы металла и его фазового состояния. При этом для многих систем металл — раствор наблюдаются не только качественные, но и количественные совпадения высоты и формы так называемых пиков

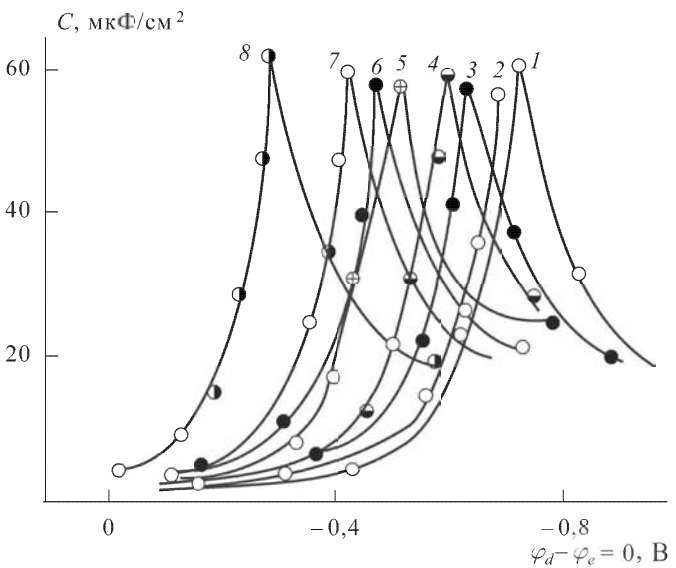


Рис. 15.11. Катодные участки зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от относительного потенциала в растворе 0,1 М $н$-$C_5H_{11}OH$ на металлах: *1* — Hg; *2* — Bi; *3* — Pb; *4* — Sn; *5* — Cd; *6* — In; *7* — In – Ga; *8* — Ga

«адсорбции – десорбции», а также потенциалов этих пиков (измеренных относительно одного и того же электрода сравнения). На рис. 15.11 представлены катодные участки кривых дифференциальной емкости с пиками «десорбции» в растворе 0,1 М $н$-$C_5H_{11}OH$ на фоне 0,1 М NaF, KF, Na_2SO_4 и $NaClO_4$ на различных металлах.

Если же сопоставить потенциалы пиков «десорбции» относительно одного и того же электрода сравнения (например, нормального водородного электрода), то положения пиков практически совпадают (табл. 15.3).

Таблица 15.3

Металл	Ga	In+Ga	In	Cd	Pb	Sn	Bi	Hg
$\varphi_{(\text{абс})}$, В	3,43	3,32	3,28	3,14	3,21	3,47	3,34	3,51
$\sigma \cdot 10^6$, мкКл/см^2	8,0	9,4	9,2	9,5	9,4	9,4	9,0	9,3

В таблице приведены абсолютные потенциалы пиков $\varphi_{\text{абс}} = \varphi_d + 4,44$ (где $4,44$ В — абсолютный потенциал стандартного водородного электрода).

Среднее значение потенциала пика «десорбции» *н*-амилового спирта на приведенных металлах составляет $3,3$ В; среднее значение плотности поверхностного заряда (третья строка таблицы), соответствующего этому пику, — $9,15$ мкКл/см^2, что свидетельствует об отсутствии влияния природы металла на процесс появления пика на вольтфарадной кривой. Очевидно, что этот максимум на $C - \varphi$-зависимости отвечает одному и тому же отклику взаимодействия свободного электрона металла с молекулой адсорбата. Теперь, поскольку обнаружилась аналогия с явлениями туннелирования, появляется возможность изучения электронной эмиссии и кинетических параметров на межфазной границе металл – раствор электролита с помощью методов измерения дифференциальной емкости двойного слоя, которые значительно менее трудоемки, чем методы туннельной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Адамчевский И.* Электрическая проводимость жидких диэлектриков. — Л.: Энергия, 1972. 295 с.
3. *Бахшиев Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. — Л.: Наука, 1972. 263 с.
4. *Веденов А. А.* Физика растворов. — М.: Наука, 1984. 109 с.
5. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. — М.: Наука, 1982. 584 с.
6. *Губкин А. Н.* Физика диэлектриков. — М.: Высш. шк., 1971. 272 с.
7. *Герц Г.* Электрохимия. — М.: Мир, 1983. 231 с.
8. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Основы теоретической электрохимии. — М.: Выс. шк., 1978. 239 с.
9. *Догонадзе Р. Р.* Квантовая теория химических реакций в полярной жидкости. — М.: Знание, 1973. 63 с.
10. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. — Харьков: Изд. Харьковского университета, 1959. 958 с.
11. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э.* Термодинамика растворов. — М.: Энергия, 1980. 287 с.
12. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. 791 с.
13. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. — М.: Госхимиздат, 1963. Т. 1, 2. С. 624, 656.
14. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964. 567 с.
15. *Льюис Г., Рендалл М.* Химическая термодинамика. — Л.: ОНТИ, 1936. 532 с.
16. *Матвеев А. Н.* Молекулярная физика. — М.: Высш. шк., 1981. 400 с.
17. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. — М.: Изд. ин. лит., 1962. 1148 с.
18. *Мирдель Г.* Электрофизика. — М.: Мир, 1972. 608 с.
19. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. — Л.: Химия, 1968. 351 с.
20. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. — М.: Изд. ин. лит., 1963. 291 с.
21. *Пикаев А. К.* Сольватированный электрон в радиационной химии. — М.: Наука, 1969. 457 с.
22. *Пикаев А. К. и др.* Импульсный радиолиз и его применение. — М.: Атомиздат, 1980. 279 с.
23. *Пригожин И. Р.* Молекулярная теория растворов.— М.: Металлургия, 1990. 359 с.
24. *Салем Р. Р.* Курс физической химии: конспекты лекций. — М.: ВХК РАН, 1991. 227 с.
25. *Салем Р. Р.* Электрохимия поверхности. — М.: ВХК РАН, 1996. 133 с.
26. *Салем Р. Р., Шароварников А. Ф.* Термодинамика химических, фазовых и электрохимических равновесий. — М.: Знак. 1998. 399 с.
27. *Салем Р. Р.* Теоретическая электрохимия. — М.: Вузовская книга, 2001, 326 с.

28. *Сенда М. и др.* Электрокапиллярность и строение двойного электрического слоя на границе раздела масло – вода. // Сб. Итоги науки. Электрохимия. 1986. Т. 28. С. 131 – 148.
29. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. — М.: Высш. шк., 1973. 480 с.
30. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1988. 496 с.
31. *Сычев В. В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. — М.: Наука, 1981. 195 с.
32. *Усиков С. В.* Электрометрия жидкостей. — М.: Химия, 1974. 143 с.
33. *Тамм И. Е.* Основы теории электричества. — М.: Наука, 1976. 616 с.
34. *Фильштих В.* Топливные элементы. — М.: Мир, 1968. 419 с.
35. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. — М.: Наука, 1979. 259 с.
36. *Харт Э., Анбар М.* Гидратированный электрон. — М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
37. *Хиппель А. Р.* Диэлектрики и волны. — М.: Ин. лит. 1966. 438 с.
38. *Шахпаронов М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: Из-во техн. теор. лит. 1956. 507 с.
39. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов. — М.: Высш. шк., 1976. 294 с.
40. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. — М.: Мир, 1976. 593 с.
41. *Юхневич Г. В.* Инфракрасная спектроскопия воды. — М.: Наука, 1973. 208 с.
42. Физическая химия / Под ред. Б. П. Никольского — Л.: Химия, 1987. 880 с.
43. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. — М.: Изд-во ин. лит., 1960. 251 с.
44. *Atkins P. W.* Physical chemistry. — Oxford University Press, 1994.
45. *Blakmore J. S.* Solid State Physics. Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.
46. *Guggenheim E. A.* Thermodynamics. An advances treatise for chemists and physicists. — Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1967. 390 p.
47. *Jehring H.* Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie. — Berlin. Acad. – Verl. 1974. 456 s.
48. *Martynov G. A., Salem R. R.* Electrical double layer at a metal-dilute electrolyte solution interface – Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983. 170 p.
49. Phil Attard. Thermodynamics and Statistical Mechanics — Acad. Press, Amsterdam, Boston, London, NewYork, Oxford, Paris. 424 s.
50. Techniques of Electrochemistry. V 1 / Ed. E. Yeager, A. J. Salkind. — Wiley-Intersience. NewYork – London – Sydney – Toronto, 1972.
51. *Prigogine I., Defay R.* Chemische Thermodynamik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. — Leipzig, 1962.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция физическая 243
— химическая 243
Азеотропные смеси 200
Амфифилы 224
Ангармонический осциллятор 89
Анизотропия электронной поляризуемости 233
Аномальная электропроводность 183
Ассоциация 129
Атомная система единиц 300

Валентное колебание 92
Вектор поляризации 164
Вероятность ориентации 251
Вероятность термодинамического состояния 26
Внутреннее давление 236
Внутренняя энергия 12
Волновой вектор 288
Волновой вектор Ферми 303, 327
Вольта-потенциал 287
Вращательная постоянная 83
Вращательное движение 82
Время «жизни» молекулы в поверхностном слое 238
Второй закон Вревского 202
— обертон 90
— постулат Бора 79
— — Коновалова 200
— — термодинамики 24
Выпарной куб 207
Вырождение 72
Вырожденное колебание 92

Гальванические элементы 270
Гармонический осциллятор 87
Гетерогенные процессы 64
Гидратация 134
Гидратированный электрон 169
Гидрофильность 244
Гидрофобность 244
Глобулярность 230
Гомогенные реакции 63
Графический метод расчета энтропии 51

Двойной электрический слой 244
Дебаевский радиус экранирования 159
Дефлегматор 207
Деформационное колебание 92
Диаграммы с простой эвтектикой 212
Дипольный момент 247
Дистилляция 205, 206
Дифференциальная теплота растворения 102
Дифференциальное выражение Пфаффа 13
Диффузный, размытый слой ионов 282
Длина экранирования 298

Зависимость химического потенциала от температуры и давления 43
— — — растворителя от температуры 112
Закон Гесса 17
— Генри 106
— Дальтона 61
— действия масс (действующих масс) 58
— Ламберта – Бугера – Бера 80
— квадратного корня 183
— Ома 192
— разведения Оствальда 128
— распределения Больцмана 70
— Рауля 104
Заряды свободные 187
— связанные 187

Идеальные газы 14
— растворы 102
Избыточные потенциалы смешения 104
Изолированная система 28
Изотерма адсорбции Гиббса 243
Индуцированный дипольный момент 258
Интегральная емкость 284
Интегральная теплота растворения 102

Ионная атмосфера 158, 185
— сила раствора 162

Калорические диаграммы 203
Каноническое распределение 70
Квазикристаллическая модель 120
Квантовые осцилляции 303
Кинетическая энергия электрона 288
Клеточный эффект 164
Колебательно-вращательное движение молекул 91
Колебательное движение 87
Колончатые фазы 226
Компенсационный метод 280
Конода 196
Константа Генри 107
Контакт металла с жидкостью 258
Контакт несмешивающихся жидкостей 253
Контактная разность потенциалов 274, 287
Конфигурационный интеграл 122
Концентрационный треугольник 221
Концентрация мольно-объемная 98
— моляльная 98
Координата центра тяжести индуцированного заряда 305
Коэффициент активности моляльный 155
— Депретца 138
— летучести 46
— оптической плотности 80
— пропускания 80
— самодиффузии растворителя 151
— — молярный 155
— — рациональный 155
— — среднеионный 155
Кратность вырождения 72
Кривая охлаждения 211
Криоскопическая постоянная 114
Криоскопия 114

Летучесть. Активность 45
Ликвидус 210
Линейные молекулы 85
Линия кипения 196
— конденсации 196
— парообразования 196

Максвелловские электроны 323
Максимальная работа 32
Материальный баланс 206
Мезогенные свойства 223
Метод активностей 152
— Бернала и Фаулера 143
— Гиббса 221, 238
— Измайлова 144
— Латимера 143
— отрезков 101
— Розебома 222
— Фервея 144
— функционала электронной плотности (МФП) 299
— ЯМР 147
Мицеллы 231
Модель Борна 146
— Гельмгольца – Гуи – Чепмена – Штерна – Грэма 283
— свободных электронов Друде – Лоренца – Зоммерфельда 288
Молекулярная теория растворов 118
Молекулярные движения 74
Мольные доли 97

Напряженность электрического поля 247
Невырожденное колебание 92
Незаряженная поверхность 258
Неидеальные растворы 103, 199
Нелинейные молекулы 85
Неоднородный электронный газ металла 287
Неравновесные явления 322

Обобщенная координата 10
— сила 10
Обратимые гальванические элементы 271
— и необратимые процессы 23
Общие правила отбора 80
Омическая поляризация 337
Осмотический коэффициент 117
Осмотическое давление 116
Основной тон 90
Осцилляции Фриделя 309
Отклонения отрицательные 199
— положительные 199
Относительная парциальная мольная величина 102

Пар влажный 195

Пар насыщенный 195
— перегретый 195
— сухой 197
Парадокс Гиббса 42
Параметр порядка 231
Параметры механические 33
— тепловые 33
Парциальные молярные величины 99
Первая интегральная теплота 135
Первый закон Вревского 201
— обертон 90
— постулат Бора 79
— — Коновалова 198
— — термодинамики 10
Перегонка с водяным паром 208
Перенапряжение 324
Перенапряжение выделения водорода 325
Перенос электрического заряда 191
Перитектическая горизонталь 216
Плотность поверхностного заряда 312
— электронного газа металла 287
Плотный, гельмгольцев слой 282
Поверхностная концентрация 243
— плотность свободного заряда 250
— плотность связанного заряда 250
Поверхностное натяжение 235, 237, 238
Поверхностные плотности 242
Поверхностный скачок потенциала 253
— избыток 243
— слой 236
Поляризационная теория 163
Поляризация 248, 280
Постоянная центробежного искажения 84
Постулат Планка 49
Потенциал изобарно-изотермический 30
— изохорно-изотермический 30
— Леннарда – Джонса 75
— термодинамический 32
— точки нулевого заряда (ТНЗ) 285
— химический 35
Правила Кольрауша 183
Правило сумм 303
— фаз Гиббса 52, 53
Превращение безвариантное 212
— одновариантное 212
Предельный закон Дебая – Хюккеля 162
Преобразование Лежандра 15
Приближение Томаса – Ферми 297
Приведенная масса 82
Приведенные энергии Гельмгольца и Гиббса 78
Пространственное квантование 251
Процесс адиабатический 15
— изобарический 14
— изотермический 15
— изохорический 14
— квазистатический 23
Процессы гидрофильные 134
— гидрофобные 134
Пфаффова форма 13

Работа, теплота и внутренняя энергия 10
— выхода 289
— выхода электрона из металла 324
Разделение раствора 203
Разрез изотермический 222
— политермический 222
Раствор 97
— внедрения 219
— замещения 219
— твердый 218
Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях 107
Растворы электролитов 127
Реакция выделения водорода 322
Ректификация 205, 207

Свободный заряд 246
Свойства интенсивные 9
— экстенсивные 9
Сдвиг фаз 303
Силовая постоянная 90
Силы Ван-дер-Ваальса 75
Сингулярная (особая) точка 216
Система мезоген – мезоген 229
— мезоген – немезоген 229
— простая 10
— с конгруэнтной точкой 215
— с инконгруэнтной точкой 216
— сложная 10
Скрытый максимум 216
Смещение потенциала э к м 266
Собственный дипольный момент 251
Солевой мостик 279
Солидус 210
Сольват 130
Сольватационный эффект 134

Сольватация 129
Сольватированный электрон 169, 274
Спектроскопия 80
Стандартное состояние 60
Статистическая сумма 70
— термодинамика 66, 72
Степень диссоциации 128
Структурные особенности растворителя 185

Температура кипения 111
— максимальной плотности 137
Теория Аррениуса 128
— Дебая – Хюккеля 158
— Майера и Заупе 231
— Максвелла 187
— Форстера 190
Тепловые эффекты 17
Теплоемкость 17
— изобарная 18
— изохорная 18
Теплота возгонки 56
— испарения 54
— образования 17
— плавления 56
— сгорания 17
Термический анализ 211
Термодинамика 9
— межфазных явлений 245
— неравновесных процессов 322
— сольватации 134
Термодинамическая константа равновесия 59
Термодинамические параметры состояния 9
Термодинамическое состояние системы 9
Термоэлектронная эмиссия 326
Ток обмена 323, 333, 334
— обратный $\overleftarrow{j}$ 324
— полный 324
— проводимости 186
— прямой $\overrightarrow{j}$ 324
— смещения 187
Точка нулевого заряда 246
Третий закон Вревского 202
Трехкомпонентные системы 221
Тройная точка 56, 227
Туннельная спектроскопия 337
Туннельные явления 336

Удельная поляризация 165, 249, 251
— электропроводность 182
Уравнение адсорбции Гиббса 242
— Аррениуса 183
— Вальдена 183
— Вант-Гоффа 117
— Гиббса – Гельмгольца 273
— Гиббса – Дюгема 39
— изобары Вант-Гоффа 62
— изотермы химической реакции Вант-Гоффа 59
— Кирхгоффа 20
— Клапейрона – Клаузиуса 54
— Липпмана 246
— Планка – ван-Лаара 111
— Пуассона 159
— Тафеля 329
— Шредера 110
— химического сродства 59
— электрокапиллярности 246
Уравнения Гиббса – Гельмгольца 34
— Максвелла 44
— состояния 10
Условия равновесия 37
— и характеристические функции 28
Усредненный дипольный момент 251

Фазовое (гетерогенное) равновесие 52
Фазовый переход второго рода 53
— первого рода 53
Фактор Больцмана 70
Фугитивность 46
Фундаментальное уравнение Гиббса для межфазного слоя 242
Фундаментальные уравнения Гиббса 239
Функция Гельмгольца 30
— Гиббса 30
— пробная 282
— процесса 12
— состояния 12
— характеристическая 31

Характеристическая температура колебательного движения 93
«Хвост» электронной плотности 312
Химическая теплота 141
Химический потенциал электрона 180
Химическое равновесие 58
Хлорсеребряный электрод 278

Частные правила отбора 80
Часть дипольная 316
— электронная 316
Число симметрии 85
— степеней свободы 52

Эбуллиоскопическая постоянная 113
Эбуллиоскопия 111
Эвтектика 212
Эвтектическая точка 213
Эквивалентная схема 280
— электропроводность 182
Эквимолекулярная поверхность 241
Экранированный кулоновский потенциал 298
Электрическая индукция 164
Электрический момент единицы объема 247
Электрическое поле 164
Электрод водородный 275
— хингидронный 275
Электродвижущая сила 270
Электродный потенциал 270
Электрокапиллярная кривая 257
Электролизер 280
Электролиты сильные 129
— слабые 129
Электронная плотность 293
Электронная поляризуемость молекулы 252
Электронно-поступательная сумма по состояниям 76
Электронные модели 287
«Электронные хвосты» 287
Электронный конденсатор 307
Электропроводность 181
Элемент Вестона 272
— Вольта 271
— Даниэля – Якоби 271
— хлорно-водородный 278
Эмиссия свободных электронов 191
— электрона 172
Энергия Ферми 288
— активации реакции выделения водорода 334
— внутренних видов движения 74
— вращательная 74
— диссоциации 90
— колебательная 74
— нулевая 73
— нулевая колебательного движения 88
— поверхностная 237
— поступательного движения 73
— сольватации 141
— электронных переходов 74
Энтальпия 15, 16
Энтропия 24
Эффекты Вина и Фалькенхагена 185

$h-x$-диаграмма 203
$P-x$-диаграмма 195
$T-x$-диаграмма 197

Salem R.R. **Chemical thermodynamics.**

A textbook harbours the elements of chemical and statistical thermodynamics, and the application in the way of chemical and phase equilibriums, surface phenomena, and electrochemistry. Particular emphasis has been placed on the phase boundaries and the structure of double electric layer. The first surface phenomena will be dealt with invoking the extended space of thermodynamic loan-variables from electrostatics and quantum statistics. This line of attack enabled us to pool and look at the processes between phases just as macroscopic, so microscopic the point of view.

Addressed to researchers and postgraduates students specializing physical or colloid chemistry, electrochemistry, surface and membrane science.

Contents

Chapter 1. The Main Thermodynamic Conceptions 9
Chapter 2. The Second Law of Thermodynamics 23
Chapter 3. The Third Law of Thermodynamics 48
Chapter 4. Chemical Equilibrium 52
Chapter 5. The Elements of Statistical Thermodynamics 66
Chapter 6. Solutions 97
Chapter 7. Solutions of Electrolytes 127
Chapter 8. Equilibrium Liquid–Vapour in Concentrated Solutions 195
Chapter 9. Equilibrium Liquid–Solid 210
Chapter 10. Liquid Crystals 223
Chapter 11. Surface Phenomena 235
Chapter 12. Galvanic Elements 270
Chapter 13. Electronical Properties of Surface 282
Chapter 14. Electronical-Statistical Model of Electrical Double Layer 307
Chapter 15. Inequilibrium Phenomena 322

Учебное издание

САЛЕМ Роберт Рихардович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор *Е.Ю. Архарова*
Оригинал-макет: *В.И. Шутов*
Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

ЛР №071930 от 06.07.99. Подписано в печать 18.11.03.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 22. Уч.-изд. л. 24,2. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997 Москва, Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ППП «Типография «Наука».
121099 Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 5-9221-0078-5