

Э. А. МЕЛВИН ХЬЮЗ

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

КНИГА

II

PHYSICAL CHEMISTRY

by

E. A. MOELWYN-HUGHES

**Lecturer in Physical Chemistry
University of Cambridge**

Second Revised Edition

**PERGAMON PRESS
LONDON—NEW YORK—PARIS**

1961

Э. А. МЕЛВИН-ХЬЮЗ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 2

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

**проф. Е. Н. ЕРЕМИНА, проф. О. М. ПОЛТОРАКА,
доц. Ю. В. ФИЛИППОВА**

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ

чл.-корр. АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВА

**ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА, 1962**

АННОТАЦИЯ

Труд известного английского ученого Мелвин-Хьюза представляет собой фундаментальный курс физической химии, в котором все основные проблемы современной физической химии излагаются с точки зрения квантовой теории и статистической термодинамики.

Перевод выполнен со второго исправленного и дополненного издания, вышедшего в 1961 г.

В 24 главах книги подробно и ясно с привлечением большого фактического и иллюстративного материала изложены все основные разделы физической химии: молекулярно-кинетическая теория, квантовая теория, учение о химических элементах, термодинамика, свойства молекул, кристаллическое состояние вещества, газообразное и жидкое состояния, теория растворов (в том числе теория растворов электролитов), поверхностные явления, гомогенные и гетерогенные равновесия, химическая кинетика и др. В конце каждой главы даются задачи и примеры, а также приводится список литературы. В русском издании труд Мелвин-Хьюза выпускается в двух книгах, причем первая книга включает главы I—XIII, а вторая—XIV—XXIV. Общий предметный указатель помещен в конце второй книги.

Труд является ценным пособием для углубленного изучения физической химии аспирантами и студентами высших химических учебных заведений. Он представляет несомненный интерес для преподавателей, научных и инженерно-технических работников.

Редакция литературы по химии

ГЛАВА XIV

ГАЗЫ

Если охлаждать газ при постоянном давлении, он конденсируется, превращаясь в жидкость или в твердое тело. Конденсация наступает также и при достаточном сжатии газа при постоянной температуре, если только эта температура ниже некоторого критического значения T_c . Разреженное состояние материи выше критической температуры называется газом, а ниже ее — паром. Следовательно, наше первое определение критической температуры таково: это температура, выше которой газ нельзя превратить в жидкость путем повышения давления. Ниже критической температуры на изотермах, т. е. кривых, показывающих при постоянной температуре связь между давлением P и объемом V , обнаруживаются нарушения непрерывности в точках, где появляются первые следы жидкости и где исчезают последние следы пара. Законы идеальных газов не могут дать никаких сведений о положении или даже о существовании этих точек, поскольку, согласно этим законам,

$$PV = NkT = \nu RT,$$

откуда следует, что изотермическая сжимаемость обратно пропорциональна давлению:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = + \frac{\nu RT}{P^2 V} = \frac{1}{P}, \quad (1)$$

а изобарический коэффициент расширения обратно пропорционален температуре:

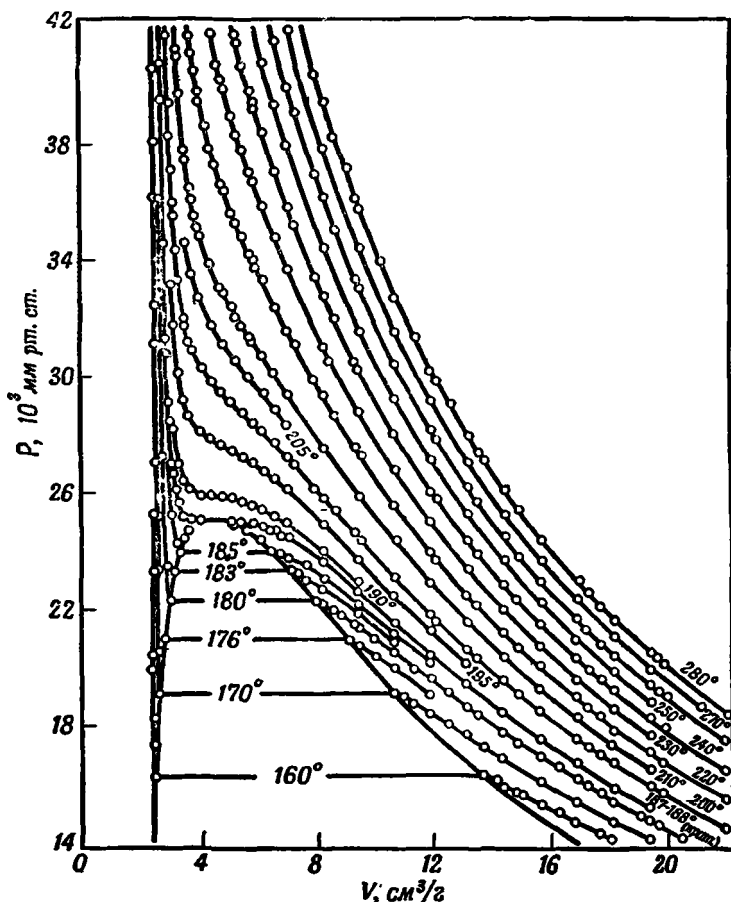
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{\nu R}{PV} = \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Некоторые сведения о том, как можно улучшить законы идеальных газов, чтобы охватить области высокого давления и низкой температуры, даны в гл. VII, где изложена теория конденсации газа (теория Лондона), а также в гл. IX, где рассмотрено влияние ассоциации атомов на давление газа. Здесь нам надлежит более подробно изучить некоторые свойства газов во всей области их существования, а также попытки интерпретации этих свойств.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

На рис. 1 и 2 приведены изотермы изопентана при нескольких температурах и двуокиси углерода при семи температурах вблизи 31°C . Вместо ряда коаксиальных прямоугольных гипербол, которые следовало бы ожидать в случае действия законов идеальных газов, изотермы представляют собой кривые, каждая из которых имеет ниже критической температуры два разрыва.

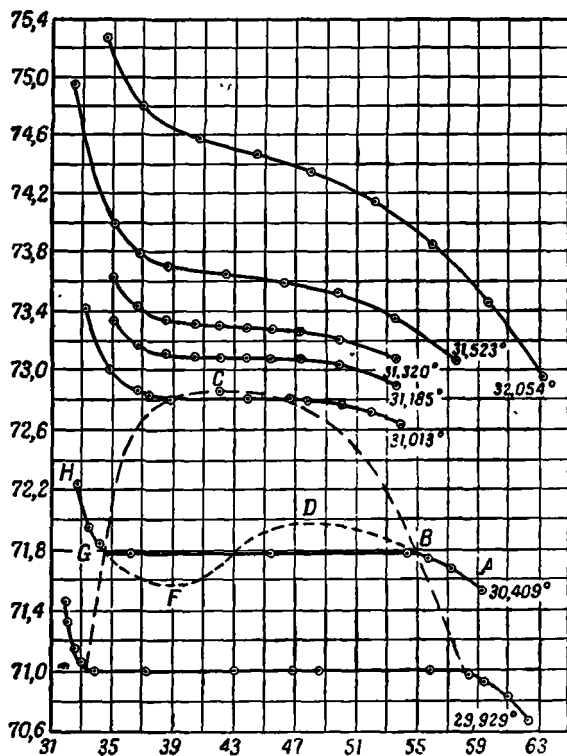
Рассмотрим поведение двуокиси углерода, сжимаемой при температуре $30,409^\circ\text{C}$. На участке кривой (рис. 2) от A до B увеличение давления сопровождается уменьшением объема, при этом PV также уменьшается вместо того, чтобы оставаться постоянным. В точке B появляется некоторое количество жидкости. Переход от B к G соответствует изменению количества пара и жидкости при постоянном давлении. Следы пара исчезают, когда достигается объем, соответствующий точке G . Кривая GH показывает



Р и с. 1. Изотермы изопентана (по Юнгу [49]).

сжимаемость чистой жидкости. В точке C образование жидкости прекращается, и поэтому эта точка называется критической. Давление, объем и температура, соответствующие этой точке, представляют собой критические константы, обозначаемые соответственно символами P_c , V_c и T_c . Точки B и G соответствуют молярным объемам насыщенного пара и жидкости, с которой пар находится в изотермическом равновесии. Геометрическое место точек этого типа образует колоколообразную кривую с максимумом в точке C , где точки B и G сливаются в одну. Изложенный способ рассмотрения экспериментальных изотерм позволяет дать второе определение критической температуры как такой температуры, при которой молярные объемы жидкости и пара равны. Вязкости, а также, за немногими исключениями, большинство других измеримых физических свойств вещества

в жидком и газообразном состояниях становятся идентичными в критической точке. С целью получения третьего и последнего определения этой точки снова обратимся к рис. 2 (см. пунктирную кривую *BDFG*). Экспериментальные данные позволяют построить лишь небольшой участок этой кривой; именно если сжимать пар изотермически, тщательно позаботившись об отсутствии пыли или центров конденсации на поверхности, можно пройти некоторый путь



Р и с. 2. Изотермы двуокиси углерода вблизи критической точки [50].

вдоль *BD* в область пересыщенного пара. Участок кривой, обозначенный *DF*, вообще нереализуем, он соответствует невозможному процессу одновременного изотермического увеличения давления и объема. Точка *F* определяется аналитически из условий минимума, т. е. $(\partial P/\partial V)_T=0$ и $(\partial^2 P/\partial V^2)_T > 0$, а точка *D* — из условий максимума, т. е. $(\partial P/\partial V)_T=0$ и $(\partial^2 P/\partial V^2)_T < 0$. Критическая точка, в которой кривая, проведенная через максимумы и минимумы изотерм, сама проходит через максимум, должна поэтому удовлетворять условиям

$$\left. \begin{aligned} (\partial P/\partial V)_T &= 0, \\ (\partial^2 P/\partial V^2)_T &= 0, \end{aligned} \right\} T = T_c. \quad (3)$$

Все уравнения состояния, т. е. уравнения, связывающие между собой *P*, *V* и *T*, должны согласовываться с этими опытными критериями.

Мы видели, что приращение свободной энергии, связанное с каким-либо изменением, которому может подвергнуться определенное количество химически чистого вещества, равно

$$dA = -S dT - P dV. \quad (VI,74)$$

Если же определенное количество вещества проходит замкнутый цикл изменений, сумма всех приращений свободной энергии должна быть равна нулю, т. е.

$$\Sigma (dA) = -\Sigma (S dT) - \Sigma (P dV) = 0.$$

Первая сумма в правой части уравнения исчезнет, если все изменения изотермичны; тогда останется

$$\oint P dV = 0. \quad (4)$$

Здесь интеграл означает, что произведение $P dV$ должно суммироваться по всем стадиям в цикле превращений. Применяв это соотношение к циклу операций, соответствующих на рис. 2 пути $BDFGB$, приходим к выводу, что две площади, заключенные между кривой $BDFG$ и прямой BG , равны. Впервые на это равенство указал Максвелл. Кроме того, если систему переменяют от B до G по волнообразному пути, $P dV$ следует интегрировать от $V = V_{\text{газ}}$ до $V = V_{\text{жидк}}$, учитывая изменение давления. Возвращая систему от G до B по прямому пути, имеем интеграл $P^0 (V_{\text{газ}} - V_{\text{жидк}})$. Так как цикл замкнут, можем составить сумму и, приравняв ее нулю, получить правило Максвелла:

$$\int_{V_{\text{жидк}}}^{V_{\text{газ}}} P dV = P^0 (V_{\text{газ}} - V_{\text{жидк}}). \quad (5)$$

В этом уравнении P^0 — равновесное давление гетерогенной системы, состоящей из жидкости и пара; обычно его рассматривают как давление пара.

Для определения критических величин нет необходимости располагать точными изотермами в критической области. Например, критическую температуру можно измерить с хорошей точностью, нагревая маленькую запаянную стеклянную трубку, содержащую жидкость с ее собственным паром при полном отсутствии воздуха или других газов, а также пыли. При критической температуре мениск, разделяющий обе фазы, исчезнет, а при охлаждении появится вновь при той же самой температуре. Если же запаянная трубка соединена с манометром высокого давления, можно таким же путем измерить непосредственно и P_c . Наиболее точным способом измерения критического объема V_c или критической плотности ρ_c является косвенный метод, основанный на использовании эмпирического закона, который сам по себе представляет большой интерес. К его обсуждению мы и переходим.

ЗАКОН ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ ДИАМЕТРОВ КАЛЬЕТЕ И МАТИАСА

Кальете и Маттасом [1] было замечено, что средняя плотность жидкости и ее насыщенного пара линейно уменьшается с температурой:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} (\rho_{\text{жидк}} + \rho_{\text{газ}}) = a - bT. \quad (6)$$

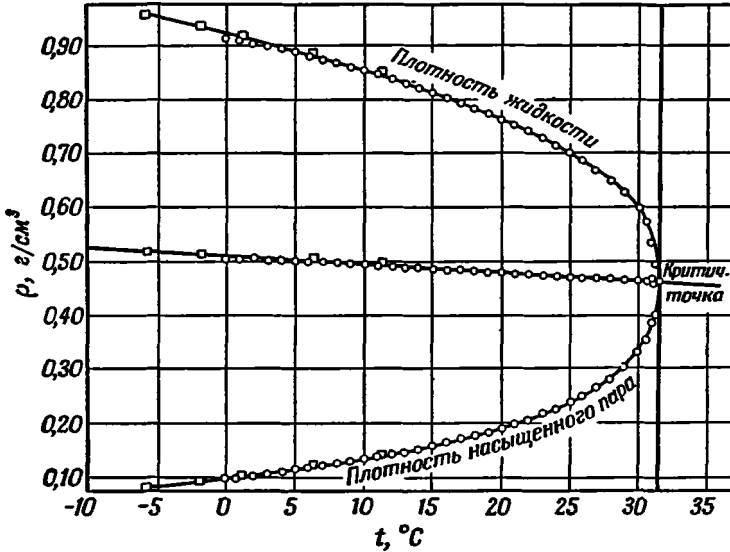
Эмпирические константы a и b можно исключить, допустив, что соотношение (6) сохраняет силу от абсолютного нуля вплоть до критической точки. Когда $T = 0$, $\rho_{\text{газ}} = 0$ и $\rho_{\text{жидк}} = \rho_s$, т. е. плотности жидкости, переохлажденной до абсолютного нуля. Отсюда $a = \frac{1}{2} \rho_s$. Когда же $T = T_c$, $\rho_{\text{жидк}} = \rho_{\text{газ}} = \rho_c$, где ρ_c — критическая плотность. Отсюда $\rho_c = a - bT_c$, а значит,

$$\rho_{\text{газ}} + \rho_{\text{жидк}} = \rho_s - (\rho_s - 2\rho_c) \left(\frac{T}{T_c} \right). \quad (7)$$

На рис. 3 нанесены точки по данным Амага [2] и некоторым дополнительным данным [3] для более низких температур. Критическая плотность оказывается равной $0,466 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$.

Так как плотность и концентрация n пропорциональны, закон Кальете и Матиаса можно записать и в такой форме:

$$\frac{n_{\text{газ}} + n_{\text{жидк}}}{n_c} = \frac{n_s}{n_c} - \left(\frac{n_s}{n_c} - 2 \right) \frac{T}{T_c}. \quad (8)$$



Р и с. 3. Кривая Кальете и Матиаса для двуокиси углерода.

Средняя концентрация молекул в жидкой фазе и в насыщенном паре неизменно уменьшается с ростом температуры, и, следовательно,

$$\frac{n_s}{n_c} > 2; \quad \frac{V_c}{V_s} > 2. \quad (9)$$

Как показывает опыт, это условие лишь очень приблизительно выполняется в случае гелия. Для большинства других жидкостей отношение предельной плотности n_s к критической плотности n_c равно приблизительно 4. Следует заметить, что это отношение можно найти как по положению точки пересечения прямолинейного диаметра с ординатой, так и по его наклону. Среднее значение, полученное первым методом для 33 жидкостей, равно 3,998, а вторым — 3,984 [4]. Следовательно, приближенно

$$\frac{n_s}{n_c} = \frac{V_c}{V_s} = 4. \quad (10)$$

Некоторые системы жидкость — пар, изученные с большой тщательностью, не подчиняются точно линейному закону. Например, результаты Юнга [5] для четыреххлористого углерода можно выразить в такой форме:

$$\frac{n_{\text{газ}} + n_{\text{жидк}}}{2n_c} = 1,958 - 1,041 (T/T_c) + 0,08292 (T/T_c)^2.$$

Отношение предельной плотности к критической равно в этом случае 3,916. Отношение плотностей для инертных газов, по-видимому, увеличивается от 3,51 для неона до 4,34 для ксенона; в случае неполярных двухатомных

Таблица 1

Критические величины некоторых элементов и соединений

Вещество	Критическое давление P_c , атм.	Критический объем V_c , см ³ /г-моль	Критическая температура T_c , °К	RT_c/P_cV_c
He	2,25	61,55	5,2	3,082
Ne	26,86	44,30	44,75	3,086
Ar	48,34	74,56	150,87	3,434
Kr	45,182	92,08	209,39	3,443
Xe	58,2	118,8	289,9	3,50
Rn	—	—	377,5	—
Hg	1042	40,12	1735	3,406
H ₂	12,8	69,68	33,2	3,055
O ₂	49,713	74,42	154,28	3,424
N ₂	33,49	90,03	125,97	3,422
Cl ₂	76,1	123,4	417,1	3,643
CO	34,6	90,03	134,4	3,541
NO	64	57,25	177,1	3,97
N ₂ O	77,5	96,92	311,9	3,408
CO ₂	72,83	94,23	304,16	3,639
CS ₂	72,868	172,7	546,15	3,573
SO ₂	77,65	124,8	430,25	3,642
H ₂ O	218,5	55,44	647,3	4,385
D ₂ O	218,6	55,16	644,6	4,386
NH ₃	112,2	72,02	405,5	4,118
CCl ₄	44,98	275,8	556,25	3,681
SnCl ₄	36,95	351,3	591,8	3,743
CH ₄	45,6	98,77	190,25	3,466
CH ₃ Cl	65,92	136,4	416,2	3,799
CH ₃ CN	47,7	173,1	547,84	5,45
C ₂ H ₂	61,65	112,9	308,6	3,640
C ₂ H ₄	50,55	126,1	282,8	3,641
(CH ₂) ₆	39,82	307,1	553,1	3,712
C ₆ H ₁₂	33,04	310,2	470,3	3,764
C ₆ H ₁₄	29,62	367,4	507,9	3,831
C ₇ H ₁₆	26,88	427,7	539,95	3,856
C ₈ H ₁₈	24,65	490,5	569,3	3,865
CH ₃ OH	78,50	117,7	513,1	4,559
C ₂ H ₅ OH	62,96	167,2	516,2	4,024
C ₃ H ₇ OH	50,16	221,8	536,8	3,960
HCOOCH ₃	59,25	172,1	487,1	3,922
HCOOC ₂ H ₅	46,76	229,1	508,4	3,895
HCOOC ₃ H ₇	40,08	284,7	537,95	3,869
HCOOC ₆ H ₁₁	34,12	411,8	575,7	3,362
CH ₃ COOH	57,11	171,2	594,7	4,991
CH ₃ COOCH ₃	46,33	227,7	506,8	3,944
C ₂ H ₅ COOCH ₃	39,52	281,8	530,5	3,909
C ₃ H ₇ COOCH ₃	34,28	340,0	554,4	3,904
<i>iso</i> -C ₃ H ₇ COOCH ₃	33,87	338,8	540,65	3,868
C ₄ H ₉ COOCH ₃	31,5	416,2	566,8	3,548
C ₆ H ₆	47,89	256,4	561,6	3,756
C ₆ H ₅ F	44,62	271,3	559,65	3,795
C ₆ H ₅ Cl	44,64	307,8	632,3	3,777
C ₆ H ₅ Br	44,64	323,3	670,1	3,811
C ₆ H ₅ J	44,64	350,9	721,1	3,779

молекул $n_g/n_c = 3,67 \pm 0,10$, а у углеводородов и однозамещенных производных бензола это отношение равно $3,87 \pm 0,06$. Среднее же значение 3,75, принятое Лоренцем [6], хотя и правильно для некоторых жидкостей, не может считаться общим.

Те же рассуждения применимы и к критическому отношению $RT_c/P_c V_c$, как это можно установить при рассмотрении типичных значений, приведенных в табл. 1.

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — ТОМСОНА

Как было показано, энергия данной массы газа, подчиняющегося закону $PV = \nu RT$, является функцией только температуры и не зависит от давления и объема. Отсюда если бы данной массе идеального газа, содержащейся при высоком давлении в одном сосуде, дали расшириться во второй эвакуированный сосуд, то полная энергия газа и, следовательно, его температура остались бы постоянными. Однако если в действительности провести такой опыт, то, как установили Джоуль и Томсон, имеет место изменение температуры — положительное или отрицательное. Условия, благоприятствующие проявлению большого отрицательного эффекта, используются для получения низких температур и для сжижения газов. Быстрое расширение воздуха при комнатной температуре сопровождается понижением температуры. Сказанное относится также и к большинству газов при тех же условиях. Здесь мы обсудим с термодинамической точки зрения условия понижения или повышения температуры при адиабатическом сжатии*.

Исходим из общего соотношения для какого-либо изменения, происходящего с определенным количеством чистого вещества:

$$dH = T dS + V dP. \tag{VI, 24}$$

При адиабатическом процессе тепло не поступает в систему и не покидает ее, т. е. $q = 0$. В этом случае на основании первого закона термодинамики dH также равно нулю. Следовательно, предыдущее соотношение для таких процессов принимает вид

$$T dS + V dP = 0.$$

Поскольку энтропия является функцией температуры и давления, то в общем виде можно записать

$$dS = \left(\frac{dS}{dT} \right)_P dT + \left(\frac{dS}{dP} \right)_T dP,$$

заменяя

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{VI, 63}$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \tag{VI, 64}$$

получаем

$$dS = \left(\frac{C_P}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP.$$

Исключая все члены, содержащие S , получаем

$$dT = \frac{\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]}{C_P} dP$$

* Строго говоря, не при адиабатическом сжатии, а при адиабатическом дросселировании или расширении в пустоту, так как эффект Джоуля — Томсона относится именно к этому процессу. — Прим. перев.

или для конечных превращений (как это делалось при рассмотрении понижения точки замерзания)

$$\Delta T = - \left[\frac{V(1-\alpha T)}{C_p} \right] \Delta P, \quad (11)$$

где α — коэффициент термического расширения [7]. Это уравнение устанавливает связь изменения температуры в ходе адиабатического процесса с изменением давления. Так как для идеального газа α равно $1/T$, то в этом случае при изменении давления не происходит изменения температуры. Реальный газ также можно расширить без изменения T при некоторой температуре, задаваемой соотношением $T_i = 1/\alpha$. T_i называется температурой инверсии. Поскольку α является функцией температуры (или давления), T_i может иметь различные значения в связи с различными объемами (или давлениями). Все они задаются уравнением

$$\alpha T_i = 1. \quad (12)$$

В целях получения условия инверсии в более удобной форме используем тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{VI},42)$$

и выразим упомянутое условие с помощью равенства

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (13)$$

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Чтобы связать давление, объем и температуру определенного количества (обычно 1 г-моль) какого-либо реального газа с точностью, достижимой в настоящее время при измерениях этих величин, требуется ввести большое число констант. Например, в выражение зависимости P от V входит до пяти констант, причем каждая из этих констант зависит от температуры, и в связи с этим может потребоваться знание еще не менее трех других констант. Тем не менее имеется большое число уравнений, содержащих только три константы и все же позволяющих воспроизвести экспериментальные данные с точностью до 1—2%. Эти уравнения не достаточно точны, но зато компактны. Здесь мы рассмотрим некоторые из точных и приближенных уравнений состояния, частично затрагивая и теоретические уравнения.

1) *Произведение PV как функция давления P .* Многочисленные точные данные, определяющие соотношение между давлением и объемом для реальных газов, были выражены рядом изотерм вида

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^4 + EP^6, \quad (14)$$

причем коэффициенты при различных степенях P представляют собой при постоянной температуре константы, а величина

$$A = NkT = \nu RT,$$

где N — число молекул и ν — число молей в системе. Как правило, количество газа, к которому относятся эти уравнения, берется таким, чтобы сделать A равным единице, когда газ находится при температуре 273,16° K и атмосферном давлении. При этих условиях применимы законы идеальных газов, а поэтому количество газа будет равно

$$\nu = \frac{PV}{RT} \approx 1/(0,082054 \times 273,16) = 0,044617 \text{ г-моль.}$$

На этом стандартном состоянии газа основана также единица плотности Амага:

1 единица плотности Амага = 0,044617 г-моль/л = 2,7037 · 10¹⁹ молекула/см³. Значения постоянных *D* и *E* можно найти только из данных большой точности для низких температур. Из остальных постоянных наиболее важно знать *B*, которое называют вторым вириальным коэффициентом. На рис. 4 показана зависимость [8] *B* от температуры для гелия, неона и аргона, причем давления выражены в миллиметрах ртутного столба. При низких температурах *B* отрицательно; оно увеличивается с ростом температуры, достигает нуля, становится положительным и, наконец, проходит через максимум. Температура, при которой второй вириальный коэффициент равен нулю, называется точкой (или температурой) Бойля. Как показывает опыт, она находится в следующем соотношении с критической температурой:

$$\frac{T_{\text{Бойль}}}{T_c} = 2,75 = \frac{11}{4}; \quad (15)$$

гелий представляет исключение из этого правила [9].

2) Произведение *PV* как функция плотности ρ . Большое число точных работ голландских физико-химиков было обобщено с помощью изотерм — степенных рядов плотности ρ , выраженной в единицах Амага:

$$PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + Y\rho^4 + Z\rho^5, \quad (16)$$

где *A* равно *NkT*, а постоянные *B*, *C*, ... не зависят от плотности. С помощью этого уравнения можно описать опытные данные с точностью до 1/10 000, хотя при малых плотностях достаточны только члены, содержащие *A*, *B* и *C*. Опытные данные для аргона, полученные с применением метода наименьших квадратов [10], приведены в табл. 2. Они относятся к уравнению

$$PV = NkT + B\rho + C\rho^2. \quad (17)$$

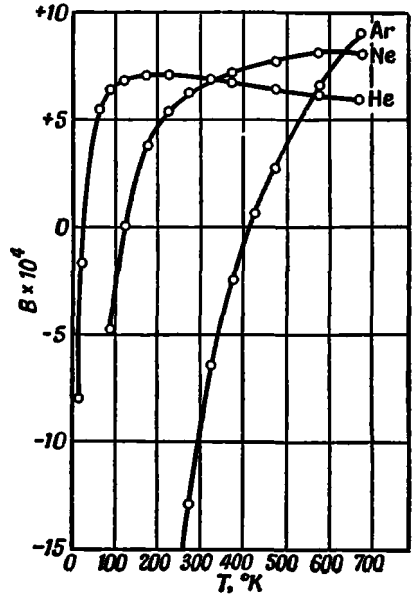
Выражая через *n* концентрацию, т. е. число молекул в 1 см³ можно, очевидно, представить результаты и в такой форме:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + B^*n + C^*n^2, \quad (18)$$

где

$$B^* = \frac{B}{A \cdot 2,7037 \cdot 10^{19}}.$$

Значения *B*^{*} приведены в последнем столбце табл. 2. Битти и Бриджмен [11] на основе уравнения [16], взятого до четвертого члена, дали свое уравнение, выразив коэффициенты *A*, *B* и *C* через температуру и эмпирические константы. Оно во многом удовлетворительно, однако не воспроизводит наблюдаемого максимума *B*.



Р и с. 4. Вторые вириальные коэффициенты трех инертных газов

3) *Приближенная форма уравнения Рэлея—Ми.* Общее уравнение состояния, выведенное Ралеєм для газа, состоящего из симметричных молекул, т. е.

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{2\pi N}{V} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da, \quad (\text{II}, 204)$$

Таблица 2

$PV = A + B\varrho + C\varrho^2$ для аргона (ϱ в единицах Амага)

$T, ^\circ\text{K}$	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$B^* \times 10^{23}$, см ³ /молекула
273,16	1,00097	-0,958737	2,53657	-3,54262
298,16	1,09258	-0,768605	2,52178	-2,60193
323,16	1,18419	-0,594282	2,66717	-1,85617
348,16	1,27581	-0,412911	2,64590	-1,19706
373,16	1,36742	-0,244114	2,73653	-0,66029
398,16	1,45902	-0,076899	2,81476	-0,19494
423,16	1,55065	+0,095810	2,73347	+0,22852

можно скомбинировать с уравнением Ми для потенциальной энергии, взятом в форме

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{D_e}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^m \right] = \\ &= \frac{\gamma D_e}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^m \right]. \end{aligned} \quad (\text{VII}, 39)$$

Когда $n = 12$, а $m = 6$, то $\gamma = 24$; когда же $n = 9$, а $m = 6$, то $\gamma = 81/4$. Мы разделим сначала интеграл на две части и запишем

$$I = \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da = \int_0^{\sigma} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da + \int_{\sigma}^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da.$$

Если расстояние a между молекулами меньше σ , то потенциальная энергия положительна и очень быстро увеличивается при уменьшении a . Поэтому в первой части интеграла можно пренебречь членом $e^{-\varphi/kT}$ и получить $\sigma^3/3$. Вторую часть интеграла легко определить, когда φ/kT мало. Это единственное интегрирование выполняем, разлагая экспоненту в ряд:

$$I = \frac{1}{3} \sigma^3 + \int_{\sigma}^{\infty} \left(\frac{\varphi}{kT} \right) a^2 da = \frac{1}{3} \sigma^3 \left[1 - \frac{3\gamma}{(n-3)(m-3)} \left(\frac{D_e}{kT} \right) \right].$$

Таким образом, получим следующее приближенное уравнение состояния:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{2\pi n^* \sigma^3}{3} \left[1 - \frac{3\gamma}{(n-3)(m-3)} \left(\frac{D_e}{kT} \right) \right] = 1 + B^* n^*, \quad (19)$$

где n^* — молекулярная концентрация, равная N/V . Когда $m = 6$, численные значения коэффициента при D_e/kT равны $8/3$ ($n = 12$) и $27/8$ ($n = 9$). Так как, по определению, точкой Бойля называется температура, при которой второй вириальный коэффициент равен нулю, то

$$\frac{D_e}{kT_B} = \frac{3}{8} \text{ или } \frac{8}{27} \quad (20)$$

в зависимости от того, равно ли n 12 или 9. Комбинируя последнее соотношение с уравнением (15), получаем

$$\frac{D_e}{kT_c} = \frac{33}{32} = 1,01 \quad (n = 12); \quad \frac{D_e}{kT_c} = \frac{22}{27} = 0,81 \quad (n = 9). \quad (21)$$

Дальнейший анализ можно произвести путем построения графика зависимости второго вириального коэффициента от обратной температуры.

Так как

$$B^* = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left[1 - \frac{3\gamma}{(n-3)(m-3)} \left(\frac{D_e}{kT} \right) \right], \quad (23)$$

можно определить σ , строя соответствующий график и находя точку пересечения прямой с осью ординат. При этом D_e вычисляется из наклона прямой, получающейся при данных значениях m и n . Нет сомнений, что для аргона $m = 6$ (табл. 2) [10]. При нанесении этих данных на график в зависимости от $1/T$ (рис. 5) получаются прямые, позволяющие установить следующие значения:

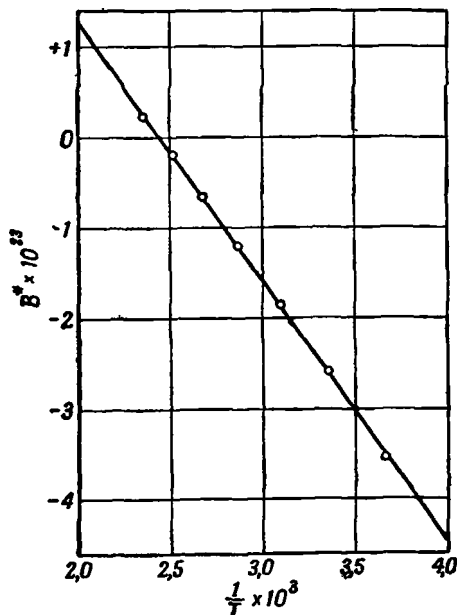
$$\begin{aligned} \sigma &= 3,218 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \\ D_e &= 2,107 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \quad (n = 12); \\ \sigma &= 3,218 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \\ D_e &= 1,665 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \quad (n = 9). \end{aligned}$$

Экспериментальное значение $kT_c = 2,08 \times 10^{-14}$ эрг. Отсюда $D_e/kT_c = 1,01$ при $n = 12$ и $0,80$ при $n = 9$. Сами же авторы, исследуя полученные ими константы более точным методом Леннард-Джонса (гл. VII), нашли, что

$$\begin{aligned} \sigma &= 3,405 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \\ D_e &= 1,653 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \quad (n = 12). \end{aligned}$$

Хотя, конечно, более точные методы имеют несомненные преимущества, все же интересно отметить, что и рассмотренная здесь приближенная теория ведет к вполне удовлетворительным результатам (табл. 12 гл. VII).

4) Уравнение Ван-дер-Ваальса. Молекулярной моделью, на которой основано уравнение Ван-дер-Ваальса, является система несжимаемых шаров диаметром σ , притягивающих друг друга с силой, изменяющейся обратно пропорционально четвертой степени расстояния. Таким образом, давление, обусловленное притяжением между молекулами, изменяется обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами, или прямо пропорционально квадрату концентрации N/V . Таким образом, увеличение давления вследствие притяжения молекул можно представить в виде $-a'N^2/V^2$, где a' — постоянная. Компенсируя это когезионное давление, увеличивается кинетическое давление вследствие меньшего пространства, остающегося для свободного движения молекул. Обычно просто принимают, что кинетическое давление в реальном газе превышает давление в идеальном газе, состоящем из точечных частиц, тем больше, чем меньше «свободный» объем. Свободный объем в идеальном газе — это весь объем,



Р и с. 5. Второй вириальный коэффициент аргона.

в реальном газе он равен V минус так называемый запрещенный объем, вычисляемый Ван-дер-Ваальсом следующим образом. Ближайшее расстояние, на которое могут сблизиться центры двух несжимаемых шаров, равно диаметру молекулы. Таким образом, вокруг каждой молекулы имеется сфера объемом $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, внутрь которой не может попасть центр какой-либо другой молекулы. Если рассматривать эту величину в качестве среднего запрещенного объема для пары молекул, то полный запрещенный объем будет равен $N \cdot \frac{2}{3}\pi\sigma^3$, т. е. учетверенному объему N несжимаемых шаров. Следовательно, уравнение состояния принимает вид

$$P = \frac{NkT}{V - \frac{2}{3}\pi N\sigma^3} - \frac{a'N^2}{V^2}.$$

Считая, что V выражает объем 1 грамм-моля, получим

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (23)$$

где b равно $\frac{2}{3}\pi N_0\sigma^3$ и $a = a'N_0^2$. Значения констант a и b можно получить различными путями. Например, легко измерима зависимость давления от температуры, когда система сохраняет постоянный объем. С другой стороны, согласно уравнению (23), имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (24)$$

Таким образом, точка пересечения прямой, выражающей зависимость $R/(\partial P/\partial T)$ от объема, с осью ординат дает непосредственно значение $-b$. Мы видели также, что отношение обеих констант выражается через температуру Бойля, так как, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса,

$$RT_{\text{Бойль}} = a/b. \quad (\text{IX}, 23)$$

По кривой $ABDFGH$ (рис. 2) можно судить о виде изотермы, вычерченной по этому уравнению состояния. Уравнение (23) является кубическим относительно V и имеет три корня V при одном значении P . Все корни действительны ниже критической температуры, но выше нее два корня становятся мнимыми. Постоянные a и b можно связать с критическими величинами; для этого достаточно использовать уравнения (3). Впрочем, можно обойтись и без детальных расчетов. Запишем уравнение (23) в порядке понижающихся степеней V :

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0.$$

Если корни этого уравнения равны x , y и z , то $(V-x)(V-y)(V-z) = 0$. В критической точке все корни равны и $V = V_c$, откуда $(V - V_c)^3 = 0$. Переписывая последнее в развернутом виде

$$V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0,$$

приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях V и преобразуя, получаем:

$$V_c = 3b = 2\pi N_0\sigma^3, \quad (25)$$

$$P_c = a/27b^2, \quad (26)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad (27)$$

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (28)$$

Сопоставление обнаруживает лишь приблизительное согласие между двумя рядами экспериментально определяемых величин. Так, не ссылаясь на другие доказательства, можем обратиться к значениям RT_c/P_cV_c , приведенным в табл. 1; они показывают, что фактическое отношение неизменно оказывается больше 8/3. Если переохлажденная до абсолютного нуля жидкость состояла бы из соприкасающихся шарообразных молекул, размещенных по гранецентрированному типу, мольный объем равнялся бы $(N_0/\sqrt{2})\sigma^3$. Так как, далее, найденное на опыте значение V_c приблизительно в четыре раза больше этой величины, то можно принять V_c равным $N_0 \cdot 2\sqrt{2}\sigma^3$. Кроме того, обнаружено, что опытные значения b зависят от температуры и давления.

Давление системы, как мы видели, определяется следующим общим уравнением:

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{VI}, 16)$$

Первый член в правой части уравнения представляет собой кинетическое давление, а второй — статическое давление, иногда называемое внутренним давлением. Таким образом, в общем виде можно записать

$$P = P_k + P_i \quad (29)$$

Общее
Кинетическое
статическое
давление
давление
давление

Кинетическое давление является следствием термического движения и всегда положительно; статическое же давление может быть положительным, отрицательным и равным нулю. Используя термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\alpha}{\beta},$$

для полного давления можно записать следующее соотношение:

$$P = \frac{\alpha T}{\beta} - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T. \quad (30)$$

Кинетическое давление, следовательно, равно

$$P_k = \frac{\alpha T}{\beta}, \quad (31)$$

а статическое

$$P_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T. \quad (32)$$

Рассмотрим еще раз уравнение Ван-дер-Ваальса в свете этих общих соотношений.

Для одного моля газа имеем

$$P_k = \frac{RT}{V-b} \quad (33)$$

и

$$P_i = -a/V^2. \quad (34)$$

Сравнив и преобразовав два выражения для P_k , получим

$$V = b + R(\beta/a). \quad (35)$$

Можно считать, что уравнение Ван-дер-Ваальса применимо и к жидкостям; мы применим его непосредственно к данным для жидкой ртути и полу-

чим переменные значения b , приведенные в табл. 3. Сравнивая два выражения для статического давления и интегрируя, находим, что

$$E = \text{const} - a/V.$$

Таблица 3

Определение члена b уравнения Ван-дер-Ваальса по коэффициентам сжатия и расширения жидкой ртути

$t, ^\circ\text{C}$	Объем, $\text{см}^3/\text{г-атом}$		
	V_m	$R\beta/a$	b
0	14,756	1,803	12,953
40	14,863	1,869	12,994
80	14,971	1,946	13,025
120	15,079	2,039	13,040
160	15,187	2,156	13,031
200	15,297	2,281	13,016

Если вместо жидкости рассматривать одноатомный газ, константа интегрирования будет равна, очевидно, $\frac{3}{2}RT$. Далее можно использовать уравнения (25) и (26) и получить

$$E = \text{const} - \frac{9}{8}RT_c \left(\frac{V_c}{V} \right).$$

Отсюда [при критической температуре молярная энергия одноатомной жидкости, подчиняющейся уравнению Ван-дер-Ваальса, равна

$$E_c = \frac{3}{2}RT_c - \frac{9}{8}RT_c = \frac{3}{8}RT_c. \quad (36)$$

Эти соотношения, а также и многие другие, основанные на уравнении состояния Ван-дер-Ваальса, применялись многократно [12]; обсуждался [13] также аддитивный характер констант b и $a^{1/2}$.

Отношение температуры Бойля к критической равно, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса, $27/8 = 3,375$; это значение слишком велико.

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет многочисленные недостатки, однако оно отличается ясностью молекулярной модели и простотой математического аппарата. Эти качества редко встречаются вместе.

5) *Уравнение Дитеричи*. Одним из наиболее распространенных уравнений, предложенных для установления соотношения между давлением, объемом и температурой реальных газов, является эмпирическое уравнение Дитеричи, в котором b имеет такое же значение, что и в уравнении Ван-дер-Ваальса. Для 1 моля уравнение записывается в следующем виде:

$$P = \frac{RT}{V-b} e^{-A/RT^{3/2}V}. \quad (37)$$

Оно дает изотермы того же вида, что и уравнение Ван-дер-Ваальса, а следовательно, может быть аналогичным образом и анализировано. Путем дифференцирования определяется первое условие для критической точки

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} e^{-A/RT^{3/2}V} \left[\frac{A}{RT^{3/2}V^2} - \frac{1}{V-b} \right] = 0.$$

Экспонента не может равняться нулю в критической точке, значит нулю должно равняться выражение в скобках, т. е.

$$V^2 - \frac{A}{RT^{3/2}} V + \frac{Ab}{RT^{3/2}} = 0.$$

Это уравнение второй степени относительно V , дающее геометрическое место точек максимумов и минимумов. В критической точке оба корня уравнения совпадают; путем сравнения с уравнением

$$V^2 - 2VV_c + V_c^2 = 0$$

получаем

$$V_c = 2b \tag{38}$$

и

$$T_c = \left(\frac{A}{4bR} \right)^{2/3}. \tag{39}$$

Подставляя V_c и T_c в уравнение (37), находим критическое давление

$$P_c = \frac{R}{b} \left(\frac{A}{4bR} \right)^{2/3} e^{-2}, \tag{40}$$

откуда

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{1}{2} e^2 = 3,695. \tag{41}$$

Данные табл. 1 показывают, что последнее уравнение лучше согласуется с опытными данными, чем уравнение (28).

Разлагая уравнение Дитеричи в ряд, получим его приближенную форму:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{A}{RT^{3/2}} \right) \frac{1}{V} + \left[b^2 - \frac{bA}{RT^{3/2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{A}{RT^{3/2}} \right)^2 \right] \frac{1}{V^2},$$

на основании которой температура точки Бойля, как видно, задается уравнением

$$T_{\text{Бойль}}^{3/2} = A/bR. \tag{42}$$

После сопоставления с соответствующим выражением для критической температуры находим отношение

$$\frac{T_{\text{Бойль}}}{T_c} = 4^{2/3} = 2,52, \tag{43}$$

совпадающее с опытным значением [уравнение (15)] с точностью до 10%.

В дальнейшем мы изучим условия, влияющие на инверсионную температуру эффекта Джоуля—Томсона в случае, когда газ подчиняется уравнению Дитеричи. С помощью уравнения (13) находим объем 1 моля газа при условиях инверсии:

$$V = b \left[1 - \frac{2RT^{3/2}b}{5A} \right]^{-1}.$$

Исключая V из исходного уравнения, определяем соотношение между давлением и температурой точки инверсии:

$$P_{\text{инв}} = \frac{RT}{b} \left(\frac{5A}{2RT^{3/2}b} - 1 \right) \exp \left[-\frac{A}{RT^{3/2}b} \left(1 - \frac{2RT^{3/2}b}{5A} \right) \right]. \tag{44}$$

Выразив константы A , b и R через критические величины, приходим к выражению

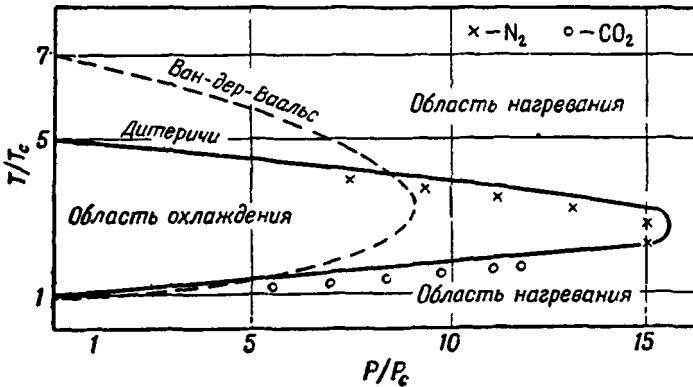
$$\frac{P_{\text{инв}}}{P_c} = \left[10 \left(\frac{T_c}{T} \right)^{1/2} - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] e^{(12/5) - 4(T_c/T)^{3/2}}. \quad (45)$$

Это уравнение лучше описывает изменение положения точки инверсии азота и двуокси углерода, чем соответствующие формулы, основанные на уравнении Ван-дер-Ваальса (рис. 6).

б) Уравнение Бертло. Эмпирическое уравнение Бертло для 1 моля можно записать в следующем виде:

$$PV = RT \left\{ 1 + \frac{9}{128} \left(\frac{P}{P_c} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right) \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right] \right\}. \quad (46)$$

Это уравнение нельзя применять к критической области, так как $RT_c/P_c V_c$ было бы равно только 128/83. Однако оно удобно и достаточно надежно



Р и с. 6. Соотношение между давлением и температурой инверсии [51].

для описания поведения реальных газов при умеренных температурах и давлениях. Оно часто используется для определения различия плотностей реального и идеального газов. Второй вириальный коэффициент в той форме, как он дается уравнением (14), становится, очевидно, равным нулю, когда $(T/T_c)^2$ равно 6; отсюда

$$\frac{T_{\text{Бойль}}}{T_c} = \sqrt{6} = 2,45.$$

Коэффициент имеет максимальное значение в том случае, когда отношение $T_{\text{макс}}/T_c$ равно $3\sqrt{2}$, т. е. когда оно также слишком мало. Возвращаясь к области умеренных давлений и температур, прежде всего вычислим приращение свободной энергии Гиббса при изотермическом сжатии газа от P_1 до P_2 . Получим

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c} \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right] (P_2 - P_1), \quad (47)$$

а также соответствующее увеличение энтропии

$$\Delta S = - \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]_P = R \left[\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) - \frac{27}{32} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \left(\frac{P_2 - P_1}{P_c} \right) \right]. \quad (48)$$

Это уравнение часто применяют для определения стандартных энтропий по третьему закону термодинамики.

7) Уравнение Воля. Если давление газа, взятого в количестве 1 моль при объеме V и температуре T , выразить уравнением

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV(V-b)} + \frac{c}{T^2V^3}, \quad (49)$$

то константы, входящие в это уравнение, следующим образом связаны с критическими величинами:

$$\left. \begin{aligned} a &= 6V_c^2 P_c T_c, \\ b &= \frac{1}{4} V_c, \\ c &= 4V_c^3 P_c T_c^3. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Отсюда в удовлетворительном согласии с опытными данными получается

$$RT_c : P_c V_c = 15,4 = 3,75. \quad (51)$$

При проверке этого уравнения состояния [14] a и c обычно вычисляют из опытных критических величин, а b из мольного объема жидкости, пользуясь уравнением вида

$$b = V - \left[\frac{RT - (a/TV)}{P - (c/T^2V^3)} \right]. \quad (49)$$

Как видно из данных для нормального пентана (табл. 4), значение члена b , найденного этим путем, остается постоянным (отклонения от среднего значения не превышают 1%); что же касается величин давлений, то они воспроизводятся удовлетворительно. Установлено, что это уравнение достаточно

Таблица 4

Применимость уравнения состояния Воля к газообразному и жидкому нормальному пентану ($R=6.24 \cdot 10^4$ см³.мм рт. ст./град; $T_c=470,2^\circ\text{K}$; $P_c=25$ 100 мм рт. ст.; $V_c=311,77$ см³; $a=6.8828 \cdot 10^{12}$; $b=77,94$ см³; $c=6,7263 \cdot 10^{17}$. Все объемы даны в см³/моль, а давление — в мм рт. ст.)

$t, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{жидк}}$	b	$V_{\text{газ}}$	$\frac{RT}{V-b}$	$\frac{a}{TV(V-b)}$	$\frac{c}{T^2V^3}$	P	
							вычислен- ное значение	по данным наблюдений
47,76	120,15	78,06	16 800	1 198	76	1	1 123	1 110
91,41	131,25	77,99	5 260	4 399	691	35	3 743	3 701
124,71	142,66	76,45	2 582	9 914	2 676	247	7 485	7 402
163,16	163,35	76,56	1 137	25 707	13 102	2 405	15 010	14 803
164,26	193,8	77,16	682	47 252	36 698	10 138	20 692	20 725
193,16	222,6	77,69	493	70 107	72 140	25 822	23 789	23 685
195,36	238,9	77,88	432	82 575	96 060	38 019	24 534	24 425
197,41	311,76	77,94	311,76	126 890	204 720	102 920	25 090	25 100

хорошо применимо к гелию, аргону, водороду, двуокиси углерода, фторзамещенным бензола и многим другим жидкостям. Уравнение носит эмпирический характер, но, пожалуй, его главным недостатком можно считать следствие, согласно которому составляющая отталкивания статического давления должна изменяться обратно пропорционально третьей степени объема.

Если заменить константы основного уравнения критическими величинами, получится

$$\frac{P}{P_c} = \frac{\frac{15}{4} \left(\frac{T}{T_c} \right)}{\frac{V}{V_c} - \frac{1}{4}} - \frac{6}{\left(\frac{T}{T_c} \right) \left(\frac{V}{V_c} \right) \left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{4} \right)} + \frac{4}{\left(\frac{V}{V_c} \right)^3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2}. \quad (52)$$

Свободная энергия одного моля газа равна, согласно уравнению Воля,

$$A = - \int P dV = -RT \ln(V-b) - \left(\frac{a}{Tb} \right) \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) + \frac{c}{2T^2V^2} + \text{const.}$$

С другой стороны, молярная свободная энергия идеального газа равна

$$A^i = -RT \ln V + \text{const.}$$

Следовательно, избыток свободной энергии одного моля реального газа по сравнению с энергией одного моля идеального газа составляет

$$A - A^i = RT \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) - \left(\frac{a}{Tb} \right) \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) + \frac{c}{2T^2V^2};$$

по уравнению Гиббса — Гельмгольца соответствующий избыток молярной полной энергии определяется разностью

$$E - E^i = - \left(\frac{2a}{Tb} \right) \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) + \frac{3}{2} \frac{c}{T^2V^2}.$$

Используя уравнения (50) и исключая константы a и b , приходим к соотношению

$$E - E^i = \frac{8}{5} RT_c \left[\left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 - 8 \left(\frac{T_c}{T} \right) \ln \left(\frac{4V}{4V - V_c} \right) \right]. \quad (53)$$

Отсюда следует, что при критических температуре и объеме

$$E_c - E_c^i = \frac{8}{5} RT_c \left[1 - 8 \ln \frac{4}{3} \right] = -2,08 RT_c.$$

Так как полная молярная энергия идеального одноатомного газа равна $\frac{3}{2} RT$, полная молярная энергия реального одноатомного газа составит при критических условиях

$$E_c = \frac{3}{2} RT_c - 2,08 RT_c \approx -\frac{1}{2} RT_c,$$

что лучше согласуется с опытными данными, чем значение $+\frac{3}{8} RT_c$, следующее из уравнения (36). Теплоемкость газа, подчиняющегося уравнению Воля, получается дифференцированием уравнения (53) по температуре [при постоянном объеме

$$C_V = C_V^i + \frac{16R}{5} \left[- \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 + 4 \left(\frac{T_c}{T} \right) \ln \left(\frac{4V}{4V - V_c} \right) \right]. \quad (54)$$

Можно заметить, что при критических условиях $C_V - C_V^i$ равно $0,48 R$.

ПРИВЕДЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В теории теплоемкости одноатомных твердых тел, развитой Эйнштейном, теплоемкость однозначно определяется величиной $h\nu/kT$, где h и k — соответственно постоянные Планка и Больцмана, ν — постоянная, характерная

для данного элемента, и T — температура. Поэтому если бы мы стали откладывать C_V для различных элементов как функцию температуры, то получили бы ряд различно расположенных кривых одинаковой формы. С другой стороны, если бы на график были нанесены удельные теплоемкости всех одноатомных твердых тел в виде функций $kT/h\nu$, то оказалось бы, что они ложатся на одну кривую для всех элементов и для всех температур. Можно рассматривать $h\nu/k$ в качестве характеристической температуры, а $T/(h\nu/k)$ как приведенную температуру. Значение описанной выше процедуры состоит в проверке уравнения состояния. Например, возможно, что теплоемкости металлов подчиняются закону Эйнштейна, а теплоемкость алмаза от него отклоняется. Мы уже выражали законы Кальете — Маттиса и Джоуля — Томсона через приведенные температуру и концентрации. Точно так же все уравнения состояния для газов, содержащие три константы, можно выразить через приведенные давления, объем и температуру. Запишем давление, объем и температуру газа в виде отношений к соответствующим значениям

Таблица 5

Температуры кипения и критической температуры некоторых жидкостей

Жидкость	$T_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{K}$	$T_{\text{крит}}, \text{ }^\circ\text{K}$	$T_{\text{кип}}/T_{\text{крит}}$
H ₂	20,39	33,2	0,614
O ₂	90	154,3	0,583
Cl ₂	240	417,1	0,575
H ₂ O	373	647,3	0,576
SO ₂	263	430,25	0,611
CH ₄	113	191,2	0,59
C ₂ H ₆	187,6	307	0,61
C ₃ H ₈	236	370	0,637
C ₄ H ₁₀	309,3	470,2	0,656
C ₅ H ₁₂	341,95	507,8	0,673
C ₆ H ₁₄	371,35	539,85	0,688
C ₇ H ₁₆	398,46	569,2	0,70
C ₁₀ H ₂₂	446	603,4	0,74
CH ₃ Cl	249	416	0,598
C ₂ H ₅ Cl	285,5	455,6	0,625
C ₃ H ₇ Cl	319,4	494	0,645
C ₅ H ₁₁ Cl	379,6	552	0,686
CH ₃ OH	339	513	0,662
C ₂ H ₅ OH	351	516,6	0,678
C ₃ H ₇ OH	370,4	536,7	0,690
C ₄ H ₉ OH	390,02	560,1	0,695
C ₇ H ₁₅ OH	448,5	638,3	0,703
C ₈ H ₁₇ OH	468,5	658,46	0,712
HCOOCH ₃	304,8	485	0,628
CH ₃ COOCH ₃	330,1	506,7	0,652
C ₂ H ₅ COOCH ₃	352,9	530,4	0,666
C ₃ H ₇ COOCH ₃	375,3	554,3	0,677
C ₄ H ₉ COOCH ₃	400,3	570,7	0,701

в критической точке, т. е.

$$P/P_c = \pi, \quad (55)$$

$$V/V_c = \varphi, \quad (56)$$

$$T/T_c = \theta. \quad (57)$$

С этими обозначениями уравнения Ван-дер-Ваальса, Дитеричи и Воля принимают вид:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\theta, \quad (23a)$$

$$\pi (2\varphi - 1) = \theta \exp \left\{ 2 \left[1 - \frac{1}{\varphi \theta^{3/2}} \right] \right\}, \quad (37a)$$

$$\pi = \frac{3(5\theta^2\varphi - 8)}{\theta\varphi(4\varphi - 1)} + \frac{4}{\varphi^3\theta^2}. \quad (54a)$$

Говорят, что два вещества находятся в соответственных состояниях, когда отношения π , φ и θ для них одинаковы. Точно так же, как состояние данной массы газа является, вообще говоря, определенным, когда известны как-либо две из трех переменных P , V и T , две жидкие системы с общими значениями π и φ должны иметь общее значение θ . Гульдберг [15] нашел, что отношение температуры кипения чистой жидкости к критической температуре приблизительно постоянно и равно примерно $2/3$. Эмпирические соотношения приведены в табл. 5, в которой данные для органических веществ взяты из более полного обзора Герца [16]. Согласно приведенным данным, все жидкости при температурах кипения находятся почти в соответственных состояниях. Однако отношение $T_{\text{кип}}/T_{\text{крит}}$ увеличивается с ростом молекулярного веса в гомологических рядах нормального строения.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Применяя общие соотношения, выведенные в гл. VI, к различным уравнениям состояния, рассмотренным в этой главе, можно определить энергию, энтропию, теплоемкость и другие термодинамические свойства газов. В качестве примера используем изотерму, определяемую уравнением (14), взяв только три члена, т. е.

$$V = \frac{NkT}{P} + B + CP. \quad (14a)$$

Так как свободная энергия Гиббса G равна интегралу от $V dP$, а $S = -(dG/dT)_P$, получаем

$$G - G^0 = NkT \ln P + (P - 1)B + \frac{1}{2}(P^2 - 1)C, \quad (58)$$

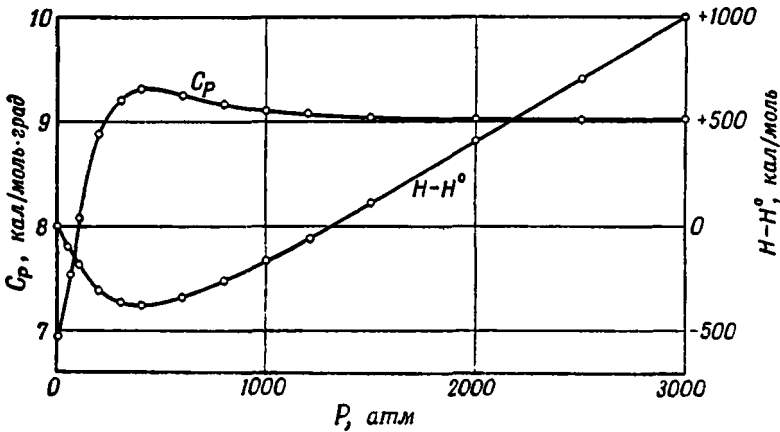
$$S - S^0 = -Nk \ln P - (P - 1) \frac{dB}{dT} - \frac{1}{2}(P^2 - 1) \frac{dC}{dT}, \quad (59)$$

$$H - H^0 = (P - 1) \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) + \frac{1}{2}(P^2 - 1) \left(C - T \frac{dC}{dT} \right), \quad (60)$$

$$C_P - C_P^0 = -(P - 1) T \frac{d^2B}{dT^2} - \frac{1}{2}(P^2 - 1) T \frac{d^2C}{dT^2}, \quad (61)$$

$$\left(\frac{dC_P}{dP} \right)_T = -T \left[\frac{d^2B}{dT^2} + P \left(\frac{d^2C}{dT^2} \right) \right]. \quad (62)$$

В этих формулах верхний индекс $(^0)$ означает, что свойство относится к газу при давлении, равном 1 атм. Нижняя кривая на рис. 7 показывает, что приращение $H - H^0$, полученное этим путем для окиси углерода при $273,16^\circ \text{K}$ [17], проходит через минимум при давлении около 400 атм. Верхняя кривая показывает, что C_p для $298,16^\circ \text{K}$ проходит через максимум при несколько более высоком давлении и остается постоянным (около $\frac{9}{2} R$) в области давлений 1200—3000 атм. Это значение приблизительно на R больше, чем C_p при 1 атм.



Р и с. 7. Теплосодержание и теплоемкость окиси углерода при различных давлениях.

Далее сделаем аналогичные преобразования с изотермой, определяемой уравнением (16), ограничившись опять-таки первыми тремя членами ряда, т. е.

$$P = RT\varrho + B\varrho^2 + C\varrho^3, \tag{16a}$$

где ϱ выражает плотность в единицах Амага. Свободная энергия равна

$$A = - \int P dV = + \int \frac{P}{\varrho^2} d\varrho = RT \ln \varrho + B\varrho + \frac{1}{2} C\varrho^2 + \text{const.}$$

Конечно, постоянную интегрирования определить нельзя, но ее можно заменить выражением $A^0 - B - \frac{1}{2} C$, где A^0 равно свободной энергии того же количества газа при той же температуре, но при плотности, равной единице. Тогда аналогично выведенным выше уравнениям получим:

$$A - A^0 = RT \ln \varrho + B(\varrho - 1) + \frac{1}{2} C(\varrho^2 - 1), \tag{63}$$

$$S - S^0 = -R \ln \varrho - (\varrho - 1) \frac{dB}{dT} - \frac{1}{2} (\varrho^2 - 1) \frac{dC}{dT}, \tag{64}$$

$$E - E^0 = (\varrho - 1) \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) + \frac{1}{2} (\varrho^2 - 1) \left(C - T \frac{dC}{dT} \right), \tag{65}$$

$$C_V - C_V^0 = -(\varrho - 1) T \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{1}{2} (\varrho^2 - 1) T \frac{d^2 C}{dT^2}, \tag{66}$$

$$\left(\frac{dC_V}{d\varrho} \right)_T = -T \left[\frac{d^2 B}{dT^2} + \varrho \frac{d^2 C}{dT^2} \right]. \tag{67}$$

Ясно, что рассмотренный метод можно применить и для обратного вычисления виральных коэффициентов из термических данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ

Во втором и третьем столбцах табл. 6 приведены опытные значения теплоемкостей некоторых простых газов [18]. Верхний индекс нуль отмечает здесь значения, экстраполированные к нулевому давлению. Из данных последнего столбца ясно, что разность экстраполированных значений C_P

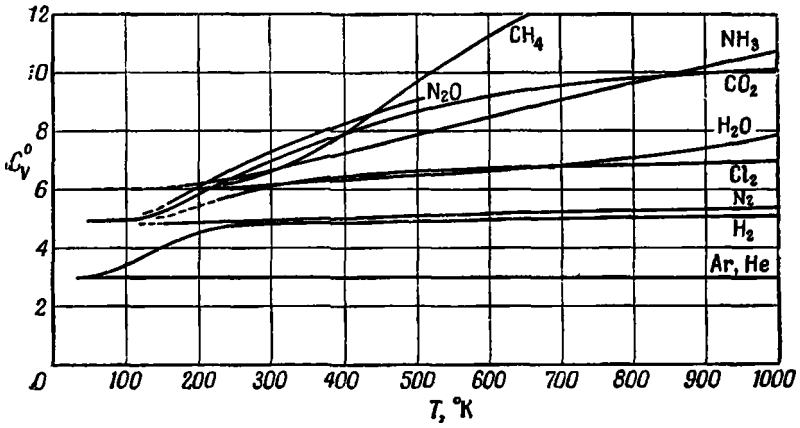
Таблица 6
Теплоемкости некоторых газов при 293,1 °К (*кал/г-моль-град*)

Газ	C_P	C_V	$\gamma=C_P/C_V$	C_P^0	C_V^0	$C_P^0-C_V^0$
He	4,97	2,98	1,666	4,97	2,98	1,99
Ar	4,97	2,98	1,666	4,97	2,98	1,98
Hg	5,0	3,0	1,67	5,0	3,0	2,0
H ₂	6,845	4,86	1,408	6,845	4,86	1,985
N ₂	6,960	4,965	1,402	6,950	4,965	1,985
O ₂	7,025	5,03	1,396	7,01	5,025	1,985
Cl ₂	8,10	6,00	1,35	7,8	5,8	2,1
HCl	7,04	5,00	1,41	6,97	4,98	1,99
CO	6,97	4,98	1,40	6,96	4,975	1,985
NO	7,10	5,10	1,39	7,08	5,10	1,98
CO ₂	8,83	6,80	1,299	8,77	6,78	1,99
H ₂ O	8,67	6,47	1,34	8,28	6,29	1,99
H ₂ S	8,3	6,2	1,34	8,15	6,15	2,00
N ₂ O	9,08	7,03	1,292	9,00	7,00	2,00
SO ₂	9,65	7,50	1,29	9,2	7,2	2,00
NH ₃	8,80	6,65	1,315	8,49	6,50	1,99
CH ₄	8,50	6,50	1,31	8,48	6,49	1,99
C ₂ H ₂	10,45	8,40	1,24	10,35	8,35	2,00
C ₂ H ₄	10,25	8,20	1,25	10,15	8,15	2,00
C ₂ H ₆	12,35	10,30	1,20	12,15	10,25	1,90

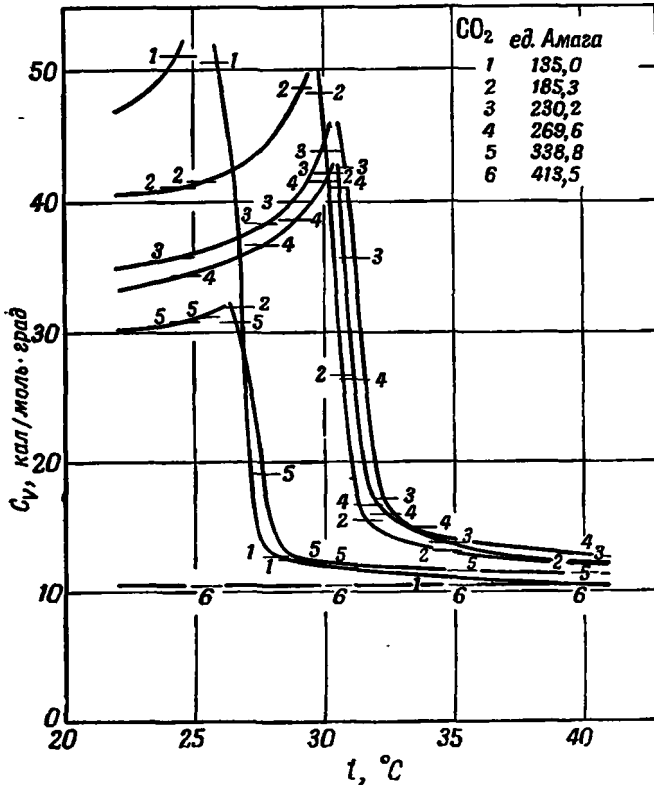
и C_V равна R . На рис. 8 показано, как C_V^0 изменяется в зависимости от температуры. Мы уже видели в гл. X, что кривую C_V для газообразного хлора можно представить одной функцией Эйнштейна, суммированной с постоянной величиной $\frac{5}{2} R$. Для метана это будет постоянная $3R$ плюс ряд функций Эйнштейна, включающих известные частоты внутренних колебаний молекулы. Когда теория развита недостаточно или слишком сложна для выражения зависимости C_V от температуры, используют эмпирические соотношения. Можно использовать ряды с возрастающими степенями температуры или уравнение вида $C_V = AT^B/(1+CT^B)$, в котором A/C является предельным значением теплоемкости при высоких температурах [19].

Теплоемкость газа при постоянном объеме можно измерить непосредственно; некоторые данные, характеризующие температурную зависимость теплоемкости ряда газов, приведены на рис. 8. Зависимость теплоемкости от объема можно также рассчитать вышеописанным методом или используя следующие соотношения:

$$\left(\frac{dC_V}{dV}\right)_T = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dE}{dV}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[-P + T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V\right] = T \left(\frac{d^2 P}{dT^2}\right)_V. \quad (68)$$



Р и с. 8. Зависимость C_V для некоторых простых газов от температуры.



Р и с. 9. Теплоемкость двуокиси углерода как функция температуры при шести различных плотностях.

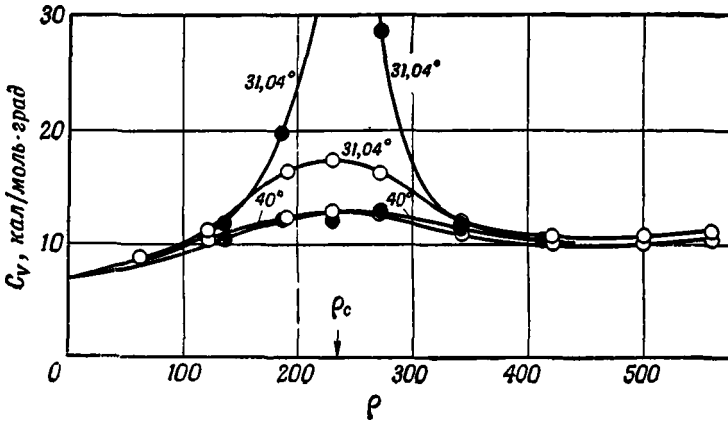
Так как, $V=1/\rho$, можно также получить:

$$\left(\frac{dC_V}{d\rho}\right)_T = -\frac{T}{\rho^2} \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_\rho;$$

отсюда

$$C_V = C_V^0 - \int_{\rho=1}^{\rho} \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_\rho d\rho. \quad (69)$$

Рис. 9 показывает изменение теплоемкости двуокиси углерода при постоянном объеме в зависимости от температуры вблизи критической точки, но при плотностях, во много раз превышающих критическую [20]. На рис. 10 демонстрируется влияние плотности ρ (в единицах Амага) на C_V вблизи критической температуры и при плотностях, как меньших, так и превышающих кри-



Р и с. 10. Теплоемкость двуокиси углерода как функция плотности [20].

○ значение C_V , рассчитанное по уравнению состояния; ● значение C_V по данным измерений.

тическую. Все данные относятся к гомогенной системе, газообразной или жидкой. Значение C_V при критической температуре, рассчитанное из вириальных коэффициентов, проходит через невысокий плавный максимум, значения же, полученные опытным путем, проходят через значительно более крутой максимум, напоминающий λ -точку для твердых тел.

ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

Как известно, коэффициент вязкости идеального газа выражается через массу и диаметр молекулы следующим уравнением:

$$\eta = \frac{1}{\pi\sigma^2} \sqrt{\frac{kTm}{\pi}}. \quad (\text{II}, 105)$$

Таким образом, этот коэффициент не зависит от концентрации и пропорционален $T^{1/2}$. В реальных газах вязкость увеличивается с концентрацией и обычно пропорциональна температуре в степени, большей чем $1/2$. В настоящем разделе мы и обсудим этот последний факт.

Эмпирическую поправку, учитывающую влияние притяжения молекул на вязкость, можно получить, приписав молекуле эффективный диаметр σ ,

квадрат которого линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры:

$$\sigma^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{S}{T} \right). \quad (70)$$

Здесь S —эмпирическая константа, имеющая размерность температуры [21], а σ_∞ — диаметр молекулы при бесконечно большой температуре. Согласно этому уравнению, температурное изменение вязкости при постоянном давлении описывается следующим соотношением:

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma_\infty^2} \sqrt{\frac{kTm}{\pi}} \left(1 + \frac{S}{T} \right), \quad (71)$$

а отношение вязкостей данного газа при двух температурах равно

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} \left(\frac{T_2 + S}{T_1 + S} \right). \quad (72)$$

Таблица 7

Вязкости газов и паров, а также некоторые связанные с ними величины

Газ или пар	$\eta \times 10^7$ при 0° С, г/см.сек	$\frac{1}{2} \sigma \cdot 10^8, \text{ см}$		S	Область темпе- ратур, °К	$T_c, \text{ °К}$	T_c/S	λ_c/σ_∞
		$T=273,1^\circ\text{К}$	$T=\infty$					
He	1887	1,087	0,9575	79±1	15—475	5,2	0,066	3,25
Ne	2981	1,297	1,182	56	293—373	44,75	0,80	1,24
Ar	2104	1,832	1,462	156±14	90—457	150,66	0,97	1,16
Kr	2334	2,086	1,606	188	289—373	210,6	1,12	1,20
Xe	2107	2,458	1,773	252	289—373	287,7	1,14	1,16
H ₂	850	1,365	1,206	77±6	212—576	33,18	0,43	1,84
N ₂	1674	1,878	1,590	108±5	197—523	125,97	1,17	1,04
CO	1665	1,883	1,592	109±9	286—373	132,88	1,23	1,03
Cl ₂	1218	2,777	1,877	325	286—419	417,1	1,28	0,87
Br ₂	1328	3,08	1,880	460	286—494	575,3	1,25	1,19
J ₂	1327	3,46	1,945	590	397—520	785,1	1,33	—
NO	1794	1,845	1,523	128	293—473	177,1	1,38	0,75
HCl	1332	2,249	1,480	357	286—373	325,3	0,91	0,86
O ₂	1926	1,810	1,485	133±5	120—459	154,28	1,16	1,05
H ₂ O	904	2,16	1,246	548	273—373	647,3	1,18	1,33
H ₂ S	1175	2,354	1,583	331	290—373	373,3	1,13	—
CO ₂	1380	2,315	1,662	257±17	252—575	304,16	1,18	0,95
N ₂ O	1362	2,331	1,658	267±7	301—551	308,5	1,16	0,99
SO ₂	1183	2,747	1,730	416	291—373	430,25	1,04	0,89
NH ₃	944	2,208	1,451	377	288—457	405,5	1,08	1,09
CH ₄	1033	2,079	1,583	198	288—373	190,25	0,96	1,16
CH ₃ Cl	988,6	2,831	1,736	454	258—575	416,2	0,92	1,22
C ₂ H ₄	961,3	2,478	1,793	249±23	252—575	282,8	1,13	1,01
(C ₂ H ₅) ₂ O	689	3,53	2,39	325	273—486	466,5	1,44	0,90
C ₆ H ₆	684	3,58	2,315	380	288—522	556,6	1,46	0,96
C ₆ H ₅ CH ₃	629	3,90	2,545	370	333—525	594	1,61	—
(CH ₂) ₃	629	3,81	2,565	330	319—473	553,1	1,68	0,84
C ₄ H ₄ S	739	3,52	2,23	407	293—519	590,4	1,45	—
C ₅ H ₆ N	689	3,58	2,43	320	369—535	617,3	1,93	—

Эти уравнения во многих случаях хорошо передают экспериментальные данные в широких диапазонах изменения температуры.

В табл. 7 приведены некоторые численные значения. Данные второго и третьего столбцов, причем последние даны с точностью до четвертого знака, заимствованы у Чэпмена и Каулинга [22]. К этим данным добавлены вязкости, полученные путем экстраполяции от более высоких температур, для брома и йода [23], водяного пара [24], диэтилового эфира [25], бензола, толуола, циклогексана, тиафена и пипридина [26]*. Радиусы несжимаемых притягивающихся шаров (четвертый столбец), рассчитанные по уравнению Сазерленда, позволяют провести интересное сравнение с размерами молекул, полученными из других источников. Для всех двухатомных молекул, за исключением галогенов, и для линейных трехатомных молекул σ_{∞} больше межъядерного расстояния, полученного методом инфракрасной спектроскопии, и меньше радиуса несжимаемых сфер, определенного из критического объема по уравнению состояния Дитеричи. Как и следовало ожидать, σ_{∞} меньше среднего расстояния между молекулами, полученного из плотности жидкости. В случае воды, например, σ_{∞} равно $2,49 \cdot 10^{-8}$ см, а межмолекулярное расстояние составляет $2,68 \cdot 10^{-8}$ см. Далее, оказывается трудно оценить, сколь точно определены константы Сазерленда S , приведенные в пятом столбце табл. 7, где пределы (т. е. $\pm a$) просто указывают область значений, полученных различными исследователями. Экспериментальные трудности больше в случае паров, чем газов, и это частично объясняет плохую воспроизводимость результатов. Например, Лаури и Назини нашли для пара бензола $S=380^{\circ}$, а по данным Раппенэккера $S=700^{\circ}$. Таким образом, получается $S=540 \pm 160^{\circ}$, что указывает на неточность, превышающую 30%. С этим значением отношение критической температуры к S становится равным $1,13 \pm 0,33$. Среднее же значение отношения T_c/S для 24 газов и паров (восьмой столбец табл. 7) при исключении некоторых очень больших и очень малых значений равно 1,16. Как заметил Ренкин [27], здесь наблюдается что-то вроде постоянства, приблизительно сохраняющегося в приведенном ряду весьма разнообразных соединений, несмотря на определенную тенденцию к росту по мере того, как строение молекулы становится все более сложным.

Значения диаметров молекул, считающихся несжимаемыми, позволяют определить средний свободный путь при критической температуре и поэтому имеют прямое отношение к общей проблеме жидкого состояния. Обозначая через n_c и v_c соответственно концентрацию в молекулах на 1 см^3 и молекулярный объем в см^3 на 1 молекулу при критической температуре, получаем из уравнения (95) гл. II соотношение

$$\lambda_c = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_c} = \frac{v_c}{\sqrt{2} \pi \sigma^2}, \quad (73)$$

так что

$$\frac{\lambda_c}{\sigma} = \frac{v_c}{\sqrt{2} \pi \sigma^3}. \quad (74)$$

Как показывают числа последнего столбца табл. 7, это отношение почти всегда близко к единице. Поэтому критическое состояние можно описать в первом приближении как состояние, в котором средний свободный путь равен диаметру молекулы. Объем несжимаемой сферы $v_0 = \frac{4}{3} \pi r_{\infty}^3 = (\pi/6) \sigma_{\infty}^3$; отсюда

$$\frac{v_c}{v_0} = 6 \sqrt{2} \left(\frac{\lambda_c}{\sigma_{\infty}} \right). \quad (75)$$

* Следует заметить, что в этой статье буквой σ обозначен радиус молекулы, а величины вычисленных площадей представляют собой средние значения.

Принимая 1,16 в качестве среднего значения $\lambda_c/\sigma_{\infty}$, получаем для соотношения (75) величину 7,8, что ближе к значению, вычисленному из уравнения состояния Дитеричи, т. е. к 8, чем к величине, вытекающей из уравнения Ван-дер-Ваальса, т. е. к 12. Однако не следует упускать из вида, что уравнение Сазерленда является эмпирическим и что другие уравнения воспроизводят опытные вязкости газов и паров с большей точностью.

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В гл. VII было показано, что введение одного члена для учета сил отталкивания между молекулами ведет к выражению для вязкости, удовлетворительному в случаях гелия, водорода и некоторых других газов, но в большинстве случаев неудовлетворительному. С другой стороны, учет одновременного влияния отталкивания и притяжения представляет математические трудности [28]. Здесь будет сделана попытка элементарного рассмотрения влияния одних лишь сил притяжения. Рассмотрим две одинаковые молекулы, находящиеся на расстоянии a и вращающиеся одна около другой с постоянной угловой скоростью ω . Полная энергия пары составит

$$\varepsilon = \frac{1}{2} I \omega^2 + \varphi(a). \quad (76)$$

Если энергия притяжения обратно пропорциональна m -й степени a , то

$$\varepsilon = \frac{1}{2} I \frac{v^2}{a^2} - \frac{B}{a^m}, \quad (77)$$

где v — линейная скорость. Условие устойчивости орбиты $\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = 0$ ведет к соотношению

$$I \omega^2 = \frac{mB}{a^m}. \quad (78)$$

Средняя энергия $\frac{1}{2} I \omega^2$ равна kT , отсюда получаем приблизительное равенство

$$a = \left(\frac{mB}{2kT} \right)^{1/m}, \quad (79)$$

причем a можно рассматривать как диаметр захвата и отождествить с σ . Обозначая через m^* массу молекулы, получаем следующее выражение для вязкости:

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{m^* kT}{\pi}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m^* kT}{\pi}} \left(\frac{2kT}{mB} \right)^{2/m}. \quad (80)$$

При $m = 6$ имеем

$$\eta = \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{m^* k}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{k}{3B} \right)^{1/3} \right] T^{5/6} = KT^{5/6}. \quad (81)$$

Уравнение в этой форме действительно довольно хорошо воспроизводит экспериментальные данные, особенно для систем, состоящих из более сложных молекул (табл. 8). Данные Коппа для аргона при температурах ниже 0°C не согласуются с этим уравнением, но данные других авторов для более высоких температур воспроизводятся довольно хорошо. Для брома оно, безусловно, предпочтительнее уравнения Сазерленда, по которому Рэнкин получил приведенные в скобках результаты. В целом рассмотренное уравне-

ние дает несистематические отклонения в пределах $\pm 2,7\%$, тогда как уравнение Сазерленда показывает увеличивающиеся отклонения в одном направлении, достигающие $6,2\%$.

Таблица 8

Вязкость некоторых газов и паров,
вычисленная по соотношению $\eta = KT^{1/2}$

Газ или пар	T, °K	$\eta \times 10^7$	
		по данным наблюдений	вычисленные значения
Ar	273,1	2103	2103
	289,1	2204	2205
	372,7	2724	2724
	456,4	3232	3226
Vr ₂	285,9	1511	1510 (1399)
	338,8	1705	1736 (1685)
	372,8	1885	1879 (1866)
	412,8	2079	2042 (2074)
	452,8	2273	2211 (2278)
	493,4	2480	2374 (2481)
CO ₂	289,4	1521	1518
	372,1	1861	1872
	455,5	2221	2215
	513,4	2458	2447
	575,1	2682	2691
CH ₄	91,5	348	413
	194,6	760	774
	273,1	1027	1027
	290,1	1085	1080
	373,1	1352	1332

Из опытных значений константы K можно определить постоянную притяжения B . Ее значения, как это можно было ожидать, оказываются слишком

Таблица 9

Определение постоянной притяжения B по данным
о вязкости газов

Газ или пар	Область температур, °K	K · 10 ⁶	B × 10 ⁶⁰ , орг · см ⁶		Отношение
			из значений K	по данным табл. 17 гл. VII	
Ar	273—456	1,961	30	151	5,0
Kr	273—373	2,184	66	300	4,6
Xe	273—373	1,983	174	740	4,3
Vr ₂	286—493	1,353	715	2510	3,5
J ₂	397—520	1,279 ₅	1738	5820	3,4
CO ₂	289—575	1,349	174	592	3,5
CH ₄	92—373	0,9578 ₅	66	203	3,1

низкими. Порядок величин, однако, правилен, и постоянные изменяются при переходе от одного типа молекул к другому в том же соотношении, что и данные, более заслуживающие доверия (табл. 9). Как видно, для двухатомных, трехатомных и пятиатомных молекул отношение принятого значения B к получающемуся только что изложенным методом составляет приблизительно 3,4. Абсолютное же значение константы B меняется в широких пределах (в 26 раз).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

В общем курсе невозможно ознакомиться даже с незначительной частью из большого числа уравнений, которые предлагались в разное время для выражения влияния температуры на вязкость газов*. Одно из наиболее успешно применявшихся уравнений имеет форму, которая столь широко использовалась в случае жидкостей, что некоторое ознакомление с его выводом необходимо.

В гл. II говорилось, что теория Чапмена ведет к выражению

$$\eta = 2mn\bar{u}\bar{v}/Z, \quad (82)$$

в котором m — масса молекулы, n — концентрация, \bar{u} — средняя скорость движения в данном направлении, \bar{v} — средняя скорость в пространстве и Z — число столкновений одной молекулы в секунду. Для Z используется обычное уравнение кинетической теории идеальных газов. Было показано [30], что существование сил притяжения между молекулами реального газа увеличивает концентрацию частиц вокруг данной молекулы, т. е. ведет к образованию сгущений — роев; при этом размер сгущения уменьшается с температурой. Если n' обозначает концентрацию молекул в рое, а n — среднюю концентрацию, то

$$n' = ne^{\epsilon/kT},$$

где ϵ — положительная энергия, представляющая собой избыток средней потенциальной энергии молекул в газе над энергией молекулы в рое. Рейнганум допустил, что число соударений следует умножить на эту величину, и, следовательно, вязкость должна определяться уравнением следующей формы:

$$\eta = KT^{1/2}e^{-\epsilon/kT}. \quad (83)$$

Хотя экспериментальные результаты могут быть охвачены этим уравнением с меньшей точностью, чем уравнением Сазорленда, все же вопрос о том, не содержат ли ошибки предположения, лежащие в основе вывода, остается открытым. Однако ценность допущения Рейнганума состоит в том, что он вместо диаметра, зависящего от температуры, рассматривает иную форму уравнения для числа столкновений.

В качестве альтернативной гипотезы предположим, что передача количества движения при столкновении ограничена столкновениями, при которых относительная скорость вдоль линии центров не превышает некоторого критического значения v , определяемого соотношением $\epsilon = \frac{1}{2} \mu v^2$. Число Z слабых столкновений этого типа одной молекулы в секунду меньше числа Z_0 всех столкновений. Легко показать, что

$$Z = Z_0 (1 - e^{-\epsilon/kT}). \quad (84)$$

* Полный перечень литературы можно найти у Паррингтона [29].

Откуда

$$\eta = \frac{KT^{1/2}}{1 - e^{-\varepsilon/kT}} \quad (85)$$

и

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln T} = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon/kT}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \quad (86)$$

Эта функция возрастает от значения 0,5 при низких температурах до 1,5 при высоких. Уравнение довольно хорошо описывает экспериментальные данные. Например, для двуокиси углерода уравнение

$$\eta = \frac{8,537 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1/2}}{1 - e^{-1613/RT}} \quad (87)$$

позволяет вычислять вязкость с точностью $\pm 2,7\%$ от опытных значений. Может показаться необоснованным предположение о передаче импульса только при слабых соударениях, так как при поверхностном рассмотрении можно было бы прийти к заключению, что чем с большей силой происходит столкновение, тем результативнее оно в передаче энергии. Это, вне всякого сомнения, правильно для твердых шаров, но для реальной молекулы такой вывод вовсе не обязателен, в особенности если она содержит более одного атома. Всегда имеется вероятность превращения кинетической энергии в другие формы, и поэтому вращательное и колебательное возбуждение молекул может происходить чаще простого обмена кинетической энергией.

ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Точно так же, как в теории, объясняющей давление идеального газа пренебрегают объемом молекул по сравнению с объемом системы, в теории вязкости идеального газа пренебрегают диаметром молекулы σ по сравнению со средним свободным пробегом. Это полностью равносильно предположению, что, хотя перенос импульса на расстояние λ и происходит с измеримой скоростью, на расстоянии σ он совершается с бесконечно большой скоростью. В первом приближении величина свободного пробега с учетом поправок будет равна

$$\lambda = \lambda^0 + \kappa\sigma, \quad (88)$$

где λ^0 — средний свободный пробег в идеальном газе, а κ — численная константа порядка единицы. Согласно одному из определений [31], κ равно 1/2. Геометрические соображения приводят к значению κ , равному 1/3. Перед тем, как решить вопрос о том, какое из этих значений приемлемо, или рассматривать более точные определения, попытаемся найти κ из опытных данных. При использовании классического выражения для λ^0 уравнение для вязкости приобретает вид

$$\begin{aligned} \eta &= 2\pi n \bar{\lambda} = \\ &= 2\pi n \bar{\lambda} (\lambda^0 + \kappa\sigma) = \\ &= \eta^0 \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{\lambda^0} \right) = \\ &= \eta^0 (1 + \kappa \sqrt{2} \rho \sigma^2 n). \end{aligned} \quad (89)$$

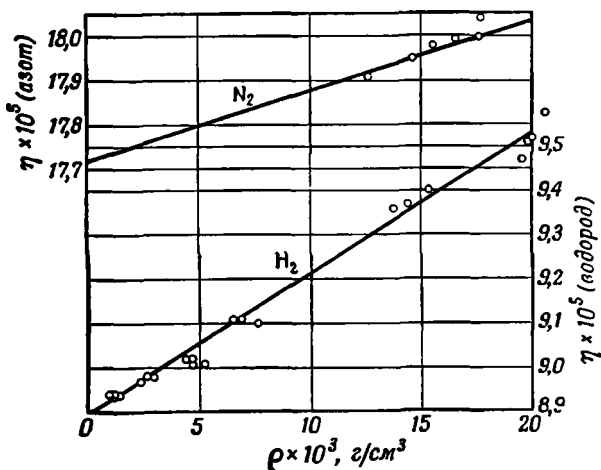
Таким образом, вязкость должна бы линейно возрастать с увеличением концентрации n . Кроме того, так как $\rho \sigma^3/6$ представляет собой объем сферы диа-

метра σ , объем сфер в 1 см³ равен $(\pi\sigma^3/6)n$. Отсюда

$$\eta = \eta^0 (1 + \kappa \cdot 6 \sqrt{2}\varphi), \tag{90}$$

где φ — доля пространства, занятая молекулами.

Эйнштейн [32] вывел похожее уравнение для вязкости раствора, состоящего из сферических молекул, а Смолуховский [33] распространил вывод на несферические молекулы. Теоретический коэффициент при φ равен 5/2, а опыт дает величину около 9/2. Эти значения соответствуют $\kappa=0,29$ и $\kappa=0,53$. Однако растворы существенно отличны от рассматриваемой здесь системы.



Р и с. 11. Зависимость вязкости газобразных водорода и азота от плотности.

Если пользоваться плотностью газа ρ , то, так как $\bar{q} = m\rho$, видим, что вязкость должна линейно зависеть от плотности:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(\frac{\kappa \sqrt{2}\pi\sigma^3}{m} \right) \rho \right]. \tag{91}$$

Как показывает опыт, такое линейное соотношение имеет место для водорода и азота при 298,1° К в пределах изменения плотностей от 1 до 20 мг/см³. Более высокая плотность соответствует давлению около 300 атм для водорода и около 20 атм для азота. На рис. 11 представлены графики, построенные по данным Гибсона [34] после перевода плотностей из единиц Амага в г/см³. Прямые рассчитаны по уравнениям:

$$\eta(\text{H}_2 \text{ при } 298,1^\circ \text{ К}) = 8,90 \cdot 10^{-5} (1 + 3,562\rho)$$

и

$$\eta(\text{N}_2 \text{ при } 298,1^\circ \text{ К}) = 17,72 \cdot 10^{-5} (1 + 0,911\rho).$$

Диаметры молекул можно найти, используя уравнение Чэпмена — Энскога, из η^0 , т. е. из коэффициента, стоящего перед скобками справа. Они равны 2,73 Å для H₂ и 3,73 Å для N₂. Значения κ , полученные из коэффициента при ρ , равны соответственно 0,132 и 0,182. Если же вместо диаметра, полученного из опытного значения η^0 , использовать диаметр, найденный экстраполяцией до бесконечно большой температуры с помощью формулы Сазерленда (табл. 7), то для κ получаются несколько большие значения, а именно 0,19 и 0,29. Хотя эти результаты и представляются более приемлемыми,

было бы нелогично принимать одно значение диаметра для вычисления абсолютного значения вязкости газа, а другое для объяснения зависимости вязкости от плотности.

КВАНТОВЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О НИЖНЕМ ПРЕДЕЛЕ СРЕДНЕГО СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ

Согласно кинетической теории газов, развитой на классической основе, путь l , вдоль которого способна передвигаться молекула, может изменяться от нуля до бесконечности. Согласно же квантовой теории, представление об остаточной энергии или, что равноценно, применение принципа неопределенности Гейзенберга, ведет к заключению о том, что молекула, даже при абсолютном нуле сохраняет некоторую свободу движения. Существует некоторое расстояние Q , в пределах которого молекула гарантирована от встречи с другой молекулой. Представляет известный интерес изучить возможное влияние такого предела среднего свободного пути на вязкость жидкости.

Пусть $f(l)$ выражает вероятность того, что молекула беспрепятственно пройдет путь длиной l , а $f(l+dl)$ — вероятность беспрепятственного прохождения несколько более длинного пути $l+dl$. Эту последнюю вероятность можно положить равной произведению $f(l)$ и величины, выражающей вероятность прохождения молекулой без столкновения дополнительного пути dl . Если вероятность столкновения на элементе пути dl обозначить через $K dl$, то вероятность отсутствия столкновения в этой области равна $1-K dl$. Таким образом,

$$f(l+dl) = f(l)(1-K dl),$$

следовательно,

$$f(l+dl) - f(l) = -Kf(l)dl,$$

и

$$df(l) = -Kf(l)dl; \quad (92)$$

интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln[f(l)] = -Kl + \text{const. или } f(l) = e^{-Kl + \text{const.}}$$

Далее допустим, что $f(l)$ равно единице, когда l равно Q , так что константа интегрирования получает значение KQ и, следовательно,

$$f(l) = e^{-K(l-Q)}.$$

Дифференцируя последнее соотношение, получаем вероятность продвижения молекулы без соударения на расстояние dl :

$$df(l) = -Ke^{-K(l-Q)}dl.$$

Так как путь определяется исключительно функцией $f(l)$, его среднее значение дается соотношением

$$\bar{l} = \lambda = \frac{\int_Q^{\infty} l df(l)}{\int_Q^{\infty} df(l)},$$

которое после интегрирования приходит к виду

$$\lambda = (1/K) + Q. \quad (93)$$

Наконец, исключая K , получаем функцию:

$$f(l) = e^{-(l-Q)/(\lambda-Q)}, \quad (94)$$

которая переходит в классическое уравнение при $Q = 0$. Обозначим λ , которое было бы получено в отсутствие нижнего предела, через λ^0 . Тогда из уравнения (93) следует, что

$$\lambda = \lambda^0 + Q. \tag{95}$$

Квантовая теория, таким образом, ведет к выражению для среднего свободного пути, которое больше классического значения на расстояние Q ; выведенное уравнение можно записать и иначе:

$$\lambda = \lambda^0 \left(1 + \frac{Q}{\lambda^0} \right). \tag{96}$$

Приближенно Q можно оценить следующим образом. По де-Бройлю импульс частицы mv равен h/Λ , где h — постоянная Планка, а Λ — длина волны, связанной с частицей. Величина линейного перемещения частицы в n -м квантовом состоянии равна $l = n(\Lambda/2)$, а поэтому его минимальное значение составляет $\Lambda/2$, что можно отождествить с Q . Для получения среднего значения Q необходимо использовать среднее значение импульса, равное $(mkT/2\pi)^{1/2}$. Тогда

$$Q = h \sqrt{\frac{\pi}{2mkT}}. \tag{97}$$

Подставляя это значение в уравнение (96), снова используя выражение Чэпмена — Энскога для η^0 и классическое выражение для λ^0 , находим

$$\eta = \eta^0 + hn. \tag{98}$$

Последний член, добавляемый к величине вязкости в соответствии с выводами квантовой теории, как видно, пропорционален концентрации. С этой приближенной оценкой Q изменение вязкости с плотностью задается в рассматриваемой области соотношением

$$\frac{d\eta}{d\rho} = \frac{d\eta}{dn} \frac{dn}{d\rho} = \frac{h}{m}. \tag{99}$$

Таким образом, производная должна быть независимой от температуры и обратно пропорциональной весу молекулы. Рассчитанные значения $1000(d\eta/d\rho)$ составляют $1,98 \text{ см}^2/\text{сек}$ для водорода (наблюдаемое значение $0,317 \text{ см}^2/\text{сек}$) и $0,142 \text{ см}^2/\text{сек}$ для азота (наблюдаемое значение $0,161 \text{ см}^2/\text{сек}$). Величину Q определяли и другим путем [35].

ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Константа b уравнения Ван-дер-Ваальса в 4 раза превышает фактический объем молекул; откуда b в расчете на одну молекулу равно $(2/3) \pi \sigma^3$. После подстановки этого значения в уравнение (89) закон линейного изменения вязкости для газов, подчиняющихся именно этому уравнению состояния, принимает вид

$$\eta = \eta^0 \left(1 + \frac{3\kappa}{\sqrt{2}} bn \right). \tag{100}$$

Энског и Чэпмен независимо показали, что κ для такого газа должно быть равно $0,377$. Отсюда

$$\eta = \eta^0 (1 + 0,800bn). \tag{101}$$

Однако зависимость λ от ρ представляет собой только один из многих факторов, которые необходимо учитывать при распространении кинетической тео-

рии газов на высокие давления. Прежде всего следует принять во внимание утверждение Больцмана, заключающееся в том, что вероятность пребывания молекулы в положении, когда она соприкасается с другой молекулой, больше вероятности ее нахождения в каком-либо произвольном положении, так как последний случай в конечном счете включает и физические запрещенные положения. Определение отношения обеих вероятностей, которое, как известно, равно единице в очень разреженных газах и бесконечности в наиболее сильно сжатых жидкостях, составило предмет многих математических исследований. Задача решается путем допущения, что то же самое отношение проявляет себя в изотермической зависимости давления газов от объема, так же как и в их вязкости. Энског (см. [36]) на основе доказательства главным образом математического характера, хотя в известной мере связанного с физическими обоснованиями уравнения Ван-дер-Ваальса, добавил к приведенному ранее линейному уравнению второй член, включающий квадрат $b\rho$. Если обозначить для настоящего случая через b константу Ван-дер-Ваальса, рассчитанную на 1 г, то упомянутое уравнение можно записать в таком виде:

$$\eta = \eta^0 (1 + 0,800b\rho + 0,7614b^2\rho^2). \quad (102)$$

После деления на ρ получаем кинематическую вязкость

$$\frac{\eta}{\rho} = \eta^0 b \left(\frac{1}{b\rho} + 0,800 + 0,7614b\rho \right). \quad (103)$$

Согласно этому уравнению, минимальное значение кинематической вязкости

$$\left(\frac{\eta}{\rho} \right)_{\min} = 2,5452\eta^0 b \quad (104)$$

получается при плотности ρ_{\min} , определяемой уравнением

$$b\rho_{\min} = 1,147. \quad (105)$$

После подстановки численных значений констант получается соотношение

$$\left(\frac{\eta}{\rho} \right)_{\min} = 0,9585\sigma \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad (106)$$

с помощью которого можно рассчитать диаметр молекулы.

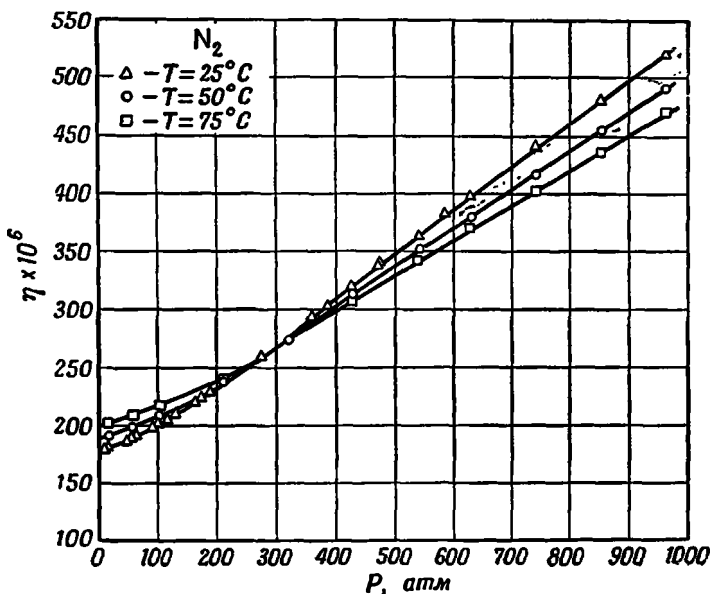
Минимум на кривой зависимости кинематической вязкости от плотности был установлен экспериментально для двуокиси углерода [37], а позже для азота, изученного Гибсоном [38] при трех температурах и давлениях от 1 атм почти до 1000 атм. Итоговые результаты Гибсона приведены в первых четырех столбцах табл. 10. Диаметры молекул также рассчитаны им из значений $(\eta/\rho)_{\min}$, приведенных в третьем столбце. Член b , выражающий поправку

Таблица 10

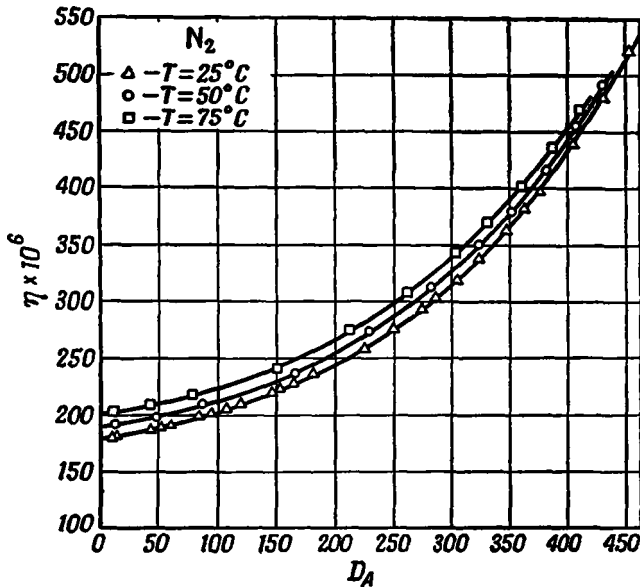
Вязкость газообразного азота при высоких давлениях
(по данным Гибсона)

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\min}, \text{г/см}^3$	$(\eta/\rho)_{\min} \times 10^3, \text{см}^2/\text{сек}$	$\sigma \times 10^8, \text{см}$	$N_0 (\pi/6) \sigma^3, \text{см}^3/\text{моль}$	$b, \text{см}^3/\text{моль}$	$b/N_0 (\pi/6) \sigma^3$
25	0,420	8,34	2,94	8,06	76,5	9,48
50	0,430	8,60	2,91	7,82	74,7	9,56
75	0,437	8,58	2,88	7,58	73,5	9,69

к объему, приведенный в предпоследнем столбце, рассчитан с помощью уравнения (106) при использовании плотностей, содержащихся во втором столбце.



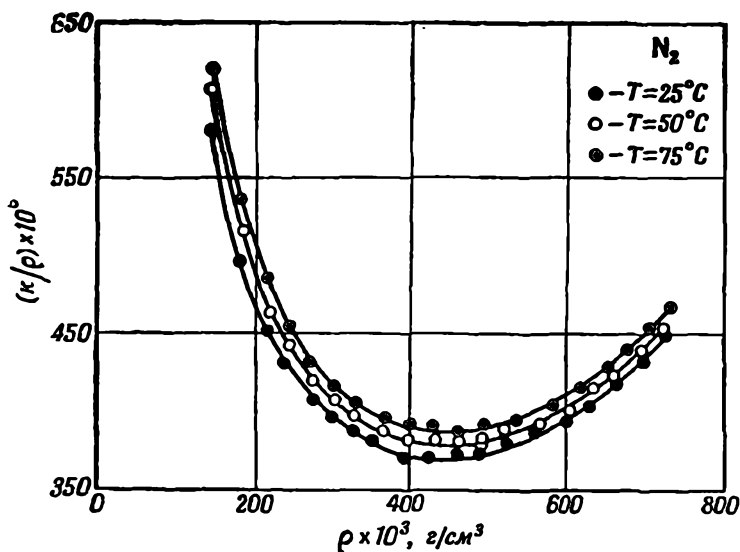
Р и с. 12. Вязкость газообразного азота при различных температурах как функция давления [52].



Р и с. 13. Вязкость газообразного азота при различных температурах как функция плотности в единицах Амага [52].

Из таблицы видно, что эффективное значение b , соответствующее этим обширным наблюдениям, значительно больше учетверенного объема, занимаемого молекулами при этой температуре, и не так уж сильно отличается от критического объема, равного $90,03 \text{ см}^3/\text{моль}$.

На рис. 12 и 13 показаны наиболее важные, с нашей точки зрения, результаты наблюдений Гибсона; на этих рисунках вязкость азота изображена в виде функции температуры, плотности и давления. При давлениях несколько ниже 280 атм коэффициент $(d\eta/dT)_P$ положителен, как и для разреженных газов. При более высоких давлениях этот коэффициент становится отрицательным, как и в случае жидкостей. С другой стороны, $(d\eta/dT)_V$ положительна во всей изученной области и остается постоянной в пределах точности эксперимента.



Р и с. 14. Теплопроводность газообразного азота в зависимости от плотности [39].

Сходным образом можно рассмотреть и теплопроводность κ газов. Теория Энского ведет к уравнению, близкому по форме к уравнению (103), а именно

$$\kappa = \kappa^0 b \varrho \left(\frac{1}{b \varrho x} + 1,2 + 0,7575 b \varrho x \right). \quad (107)$$

Здесь κ^0 — теплопроводность при давлении, равном единице, x — численный коэффициент, а b имеет то же значение, что и в уравнении (103). Согласно этой теории, кривая зависимости κ/ϱ от ϱ должна проходить через минимум при $b \varrho x = 1,149$. Этот вывод подтвержден экспериментально (рис. 14). Значение σ , получаемое для азота, уменьшается от $3,22 \cdot 10^{-8}$ см при 25°C до $3,11 \cdot 10^{-8}$ см при 75°C [39].

ВЫРОЖДЕНИЕ ГАЗА

Кинетическая теория газов, изложенная в гл. II, основана на законе Больцмана; она удовлетворяет многим целям, но при применении ее к газообразным системам при низких температурах и высоких давлениях возникают трудности. Представляется правдоподобным рассматривать движение молекул в таких системах, как колебательное, а не поступательное. Тогда в случае пренебрежения энергией межмолекулярного взаимодействия сумма по состояниям и давление газа были бы равны:

$$f = \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^{-3}$$

и

$$P = -\frac{N}{V} \left[\frac{ha}{2} \left(\frac{dv}{da} \right)_T \operatorname{cth} \frac{hv}{2kT} \right],$$

где a — среднее расстояние между молекулами. Допустив, что частота колебания меняется обратно пропорционально a , можем написать

$$v = v_0 (a_0/a),$$

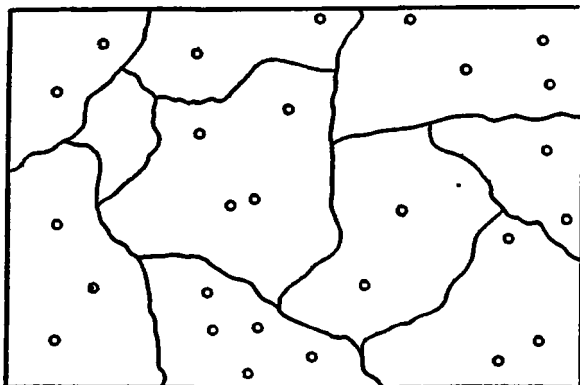
и, таким образом, получить соотношение между давлением и объемом

$$P = \frac{N}{V} \left(\frac{hv}{2} \operatorname{cth} \frac{hv}{2kT} \right),$$

которое для низких частот переходит в приближенное равенство

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{hv}{kT} \right)^2. \quad (108)$$

На ранних стадиях развития квантовой теории в этом направлении и шло изучение свойств конденсированных газов при низких температурах [40].



Р и с. 15.

В более поздних работах по квантовой теории было показано, что заметное отклонение от идеальности при низких температурах и высоких давлениях обусловлено совсем другой причиной, а именно неудовлетворительностью статистики Больцмана. Однако, строго говоря, межмолекулярные силы при этих условиях действительно велики и «остается мало надежды научиться когда-либо разделять эффекты этих двух типов» [41]. Новые статистики имеют дело с распределением частиц в фазовом пространстве, но приближенное представление о теории можно получить и при рассмотрении распределения точечных частиц в обычном пространстве.

Сначала найдем, следуя изложению Борна [42], наиболее вероятное распределение N точечных частиц в общем объеме V безотносительно к каким-либо энергетическим ограничениям. Для этой цели делим общий объем на элементы $V_1, V_2, V_3, \dots, V_i \dots$ и помещаем в них соответственные числа $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i \dots$ частиц, как это схематически показано на рис. 15. Вероятность (абсолютная) нахождения одной частицы в элементе объема V_1 равна, очевидно, V_1/V . Далее, учитывая, что частицы являются простыми точками, присутствие одной из них не изменяет вероятности попадания другой частицы в тот же самый элемент объема. Следовательно, вероятность того, что две частицы будут находиться в объеме V_1 , равна $(V_1/V)^2$. Вероят-

ность же присутствия N_1 молекул в том же самом элементе объема равна $(V_1/V)^{N_1}$. Аналогичное выражение, а именно $(V_2/V)^{N_2}$, дает вероятность того, что элемент объема V_2 будет занят N_2 частицами. Абсолютная вероятность пребывания всей системы в описанном состоянии составит

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2} \left(\frac{V_3}{V}\right)^{N_3} \dots = \frac{N!}{\Pi N_i!} \Pi \left(\frac{V_i}{V}\right)^{N_i}.$$

Первый член этого выражения дает число неразличимых способов, которыми N частиц можно распределить по группам, содержащим N_1 частиц в первой группе, N_2 —во второй и так далее. Если сложить все выражения этой формы для всех возможных распределений (например, все частицы находятся в элементе V_1 и отсутствуют в других элементах объема; все частицы, кроме одной, в элементе V_1 , а одна — в элементе V_2 , и так далее), то сумма будет равна единице. Некоторые из этих распределений, вроде только что упомянутых, безусловно, столь маловероятны, что не представляют интереса. Важно установить наиболее вероятное распределение частиц в различных элементах объема, и его находят путем отыскания условий, соответствующих максимуму W . Логарифмируя это уравнение, используя приближенное соотношение Стирлинга и дифференцируя по N_1 , получим

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_1}\right)_{V, N_2, \dots} = -1 - \ln N_1 + \ln(V_1/V).$$

Условием максимума W является равенство

$$\delta \ln W = \Sigma [-1 - \ln N_i + \ln(V_i/V)] dN_i = 0,$$

подчиняющееся постоянству общего числа частиц, т. е.

$$\delta N = \Sigma dN_i = 0.$$

Так как оба условия должны выполняться одновременно, помножим первое уравнение на -1 , а второе на постоянную величину λ . Тогда

$$\Sigma [1 + \ln N_i - \ln(V_i/V) + \lambda] dN_i = 0.$$

Изменения N_i произвольны, и, следовательно, выражение в прямых скобках само должно равняться нулю во всех группах; таким образом, в общем случае

$$N_i = \frac{V_i}{V} e^{-(\lambda+1)}.$$

Суммируя все уравнения этого типа и принимая во внимание равенства

$$\Sigma N_i = N$$

и

$$\Sigma V_i = V,$$

находим, что $e^{-(\lambda+1)}$ равно N/V и, следовательно,

$$\frac{N_i}{V_i} = \frac{N}{V}.$$

Это соотношение означает, что концентрация в любом элементе объема одна и та же и равна средней концентрации

$$n_1 = n_2 = \dots = n_i = \bar{n} = N/V.$$

Поэтому в отсутствие каких-либо энергетических ограничений наиболее вероятным распределением точечных частиц в пространстве является равномерное распределение. Этот принадлежащий Борну иллюстративный пример,

конечно, слишком прост, но он делает более ясным статистический метод, применяющийся к сложным реальным системам, в которых обычное геометрическое пространство трех измерений заменяется фазовым пространством многих измерений. Полезно проследить ход рассуждений Борна, сделав допущение о конечных размерах частиц, но пренебрегая опять всеми энергетическими ограничениями. Вероятность нахождения одной частицы в элементе объема V_1 равна V_1/V . Но вероятность того, что вторая частица сможет одновременно занимать тот же элемент объема, будет несколько меньше, а именно составит $(V_1 - v_0)/V$, где v_0 является своего рода запрещенным объемом, занятым первой частицей. Таким образом, вероятность, что N_1 молекул будут одновременно занимать элемент объема V_1 , равна

$$\omega_1 = \frac{V_1}{V} \frac{(V_1 - v_0)}{V} \frac{(V_1 - 2v_0)}{V} \frac{(V_1 - 3v_0)}{V} \dots \text{до } N_1 \text{ члена.}$$

Пусть $\beta = v_0/V$. Тогда

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} (1 - \beta) (1 - 2\beta) (1 - 3\beta) \dots \text{до } N_1 \text{ члена} = \\ &= \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \beta^{N_1} \left(\frac{1}{\beta} - 1\right) \left(\frac{1}{\beta} - 2\right) \left(\frac{1}{\beta} - 3\right) \dots \text{до } N_1 \text{ члена} = \\ &= \left(\frac{V_1 \beta}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{1}{\beta} - 1\right) \left(\frac{1}{\beta} - 2\right) \dots \left[\frac{1}{\beta} - (N_1 - 1)\right]. \end{aligned}$$

Разделив и помножив на $\left(\frac{1}{\beta} - N_1\right)!$, получаем

$$\omega_1 = \left(\frac{V_1 \beta}{V}\right)^{N_1} \frac{\left(\frac{1}{\beta}\right)!}{\left(\frac{1}{\beta} - N_1\right)!}.$$

Подобные же выражения справедливы и для вероятностей $\omega_2, \omega_3, \dots$, так что для всей системы

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \prod \left(\frac{V_i \beta}{V}\right)^{N_i} \frac{\left(\frac{1}{\beta}\right)!}{\left(\frac{1}{\beta} - N_i\right)!}.$$

Поступая так же, как и в предыдущем примере, можно установить, что распределение частиц в наиболее вероятном состоянии системы дается уравнением

$$N_i = \frac{V}{v_0} \frac{1}{(e^{\lambda/V_i}) + 1}.$$

Отсюда концентрация частиц в i -том элементе объема, равная

$$n_i = \frac{N_i}{V_i} = \frac{V}{v_0} \frac{1}{e^{\lambda/V_i} + V_i}, \tag{109}$$

зависит от соотношения между элементом объема и объемом e^λ . Если последний много больше, чем V_i , то $e^\lambda = V^2/Nv_0$ и концентрация во всех элементах объема опять одинакова. Представляет, однако, интерес уравнение в общем виде. Оно показывает, что концентрация частиц в каком-либо элементе объема V_i увеличивается по мере уменьшения самого элемента объема. Это означает, что имеет физический смысл представление о нижнем пределе элемента объема; однако для нахождения этих предельных размеров необходимо сделать дополнительные допущения. Именно такая задача возникает

в статистике реальных систем, когда необходимо определить размеры ячейки, на которые делится фазовое пространство, или, другими словами, определить число ячеек в фазовом пространстве.

СТАТИСТИКА БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

В статистике Больцмана число ячеек, составляющих фазовое пространство, равно числу молекул в системе. Сущность новой статистики, примененной Бозе к световым квантам, а Эйнштейном к молекулам газа, состоит в том, что число ячеек больше числа частиц, так что некоторые из ячеек остаются не занятыми. Пусть N_1 молекул, обладающих энергией ϵ_1 каждая, распределены по M_1 ячейкам. Это означает, что молекулы этой группы, хотя и имеют одну и ту же энергию, могут составить или набрать эту энергию различными путями, типичными для вырождения. Число неразличимых размещений N_i предметов по M_i ячейкам равно

$$\omega_1 = \frac{(M_1 + N_1)!}{M_1! N_1!}. \quad (110)$$

Абсолютная вероятность того, что система в целом будет состоять из групп таких молекул в группах таких ячеек, выразится произведением

$$W = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{(M_i + N_i)!}{M_i! N_i!}. \quad (111)$$

Логарифмируя и применяя формулу Стирлинга, получаем

$$\ln W = \sum_i \left[N_i \ln \left(\frac{M_i + N_i}{N_i} \right) + M_i \ln \left(\frac{M_i + N_i}{M_i} \right) \right], \quad (112)$$

а по третьему закону термодинамики

$$S = k \ln W = k \sum_i \left[N_i \ln \left(\frac{M_i + N_i}{N_i} \right) + M_i \ln \left(\frac{M_i + N_i}{M_i} \right) \right]. \quad (113)$$

Наиболее вероятное распределение соответствует максимальному значению W и получается при использовании условия

$$\delta \ln W = \sum_i \left[\ln \left(\frac{M_i + N_i}{N_i} \right) \right] dN_i = 0 \quad (114)$$

и двух дополнительных условий

$$N = \sum_i N_i = \text{const}; \quad \delta N = \sum_i dN_i = 0, \quad (115)$$

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i = \text{const}; \quad \delta E = \sum_i \epsilon_i dN_i = 0. \quad (116)$$

Решим эти уравнения методом неопределенных коэффициентов, для чего умножим уравнение для числа молекул на λ , а уравнение для энергии на $-\mu$, и, таким образом, получим эквивалентные соотношения

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{M_i + N_i}{N_i} \right) + \lambda - \mu \epsilon_i \right] dN_i = 0 \quad (117)$$

и

$$\delta \ln W + \lambda \delta N - \mu \delta E = 0. \quad (118)$$

Так как вариации dN_i произвольны, это уравнение может быть общим только в том случае, если каждый член в квадратных скобках равен нулю, т. е. когда

$$\frac{N_i}{M_i} = \frac{1}{e^{-\lambda} e^{\mu \epsilon_i - 1}}. \quad (119)$$

Но, комбинируя уравнения (113) и (118), видим, что

$$\frac{\delta S}{k} + \lambda \delta N - \mu \delta E = 0,$$

так что, как и в статистике Больцмана,

$$\left(\frac{\delta E}{\delta S} \right)_{N, V} = T = \frac{1}{\mu k}. \quad (II, 11)$$

Поэтому закон распределения Бозе — Эйнштейна принимает вид

$$\frac{N_i}{M_i} = \frac{1}{e^{-\lambda} e^{\epsilon_i/kT} - 1}. \quad (120)$$

Дальше уже нельзя обходиться без определения числа ячеек. Как показано в гл. II, элемент объема фазового пространства молекул газа с энергией, лежащей между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$, и со значениями пространственных координат в пределах x и $x + dx \dots$ и т. д. равен

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dV \cdot 2\pi (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon.$$

Если система квантована, а энергия, приходящаяся на частицу, требует, как в данном случае, для своей полной характеристики указания трех пространственных координат и трех импульсов, то единичная ячейка для системы из таких частиц имеет объем h^3 . Число ячеек, относящихся к молекулам с такими ограничениями энергии и положения, составит, следовательно,

$$\frac{dV \cdot 2\pi (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon}{h^3}.$$

Число же ячеек, относящихся к тем же молекулам, но без ограничения положения их в пространстве, получится путем интегрирования dV по всему объему системы. Это число мы отождествляем с M_i , так что

$$M_i = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon}{h^3}.$$

После подстановки M_i в уравнение (120) получаем закон распределения

$$dN = N_i = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{-\lambda} e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (121)$$

Для определения λ интегрируем это выражение по всем молекулам и по всем возможным значениям энергии:

$$N = \int dN = \sum N_i = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (122)$$

Однако в общем виде интегрирование выполнить нельзя. При условиях, которые, как мы покажем, отвечают классическому поведению частиц,

можно пренебречь единицей в знаменателе по сравнению с другим членом и получить

$$N = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} e^{\lambda} \int_0^{\infty} e^{-e/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{e^{\lambda} (2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}. \quad (123)$$

После деления получаем соотношение

$$\frac{dN}{N} = \frac{2e^{-e/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}}. \quad (II,33)$$

являющееся законом распределения Больцмана для одноатомных молекул газа. Кроме того, в этом случае можно определить

$$\lambda = -\ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right]. \quad (123a)$$

Из уравнения для энтропии определяется значение химического потенциала

$$\left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_{S, V} = \frac{\lambda}{\mu} = \lambda kT, \quad (124)$$

аналогичное соотношение выведено в гл. IX.

Рассмотрение различий между классической теорией и квантовой теорией показывает, что условиями для применения этих теорий являются: для классической

$$n \ll \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

для квантовой

$$n \gg \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}.$$

Для вещества с молекулярным весом 100 ($O_2=32$) величина с правой стороны неравенства составит при комнатной температуре около 10^{26} молекул на 1 см^3 , или около $1/6$ млн. молей на 1 л , так что при обычных условиях классические законы остаются в силе. В случае же малых молекул, таких, как гелий, и при низких температурах применима новая статистика и обнаруживается предсказанное расхождение с классическим поведением, хотя это расхождение и маскируется силами межмолекулярного взаимодействия (или так называемой неидеальностью газа). При этом как теплоемкость, так и энтропия становятся равными нулю при приближении к абсолютному нулю и C_V проходит через резко выраженный максимум. Математическая сторона решения этой задачи весьма сложна; она дана довольно подробно в цитированной монографии Шредингера.

Эйнштейн в 1925 г. показал, что идеальный газ, состоящий из точечных не взаимодействующих друг с другом частиц, должен конденсироваться при температуре и концентрации перехода, связанных между собой соотношением

$$n_{\text{перех}} = \frac{(2\pi mkT_{\text{перех}})^{3/2}}{h^3} \sum_1^{\infty} j^{-3/2} = \frac{(2\pi mkT_{\text{перех}})^{3/2}}{h^3} \cdot 2,612. \quad (125)$$

Лондон привел в 1938 г. дальнейшие доказательства того, что при концентрациях, несколько превышающих $n_{\text{перех}}$, давление идеального газа не зависит от объема, как это имеет место в обычной системе, содержащей жидкость в равновесии с паром. Это явление известно [43] под названием конденсации Бозе — Эйнштейна.

ИДЕАЛЬНЫЕ СМЕСИ ГАЗОВ

Идеальную смесь газов можно определить как смесь идеальных газов, для которой давление при всех условиях определяется законом Дальтона. Большая сумма по состояниям для идеальной бинарной системы, очевидно, равна

$$F = f_1^{N_1} f_2^{N_2} = \left(\frac{q_1 V e}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{q_2 V e}{N_2} \right)^{N_2}. \quad (126)$$

Здесь V — общий объем, а N_1 и N_2 — числа молекул. Каждый член q представляет собой произведение всех сумм по состояниям, т. е. сумм по состояниям для вращения и колебания вместе с множителем $(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$ (гл. VIII). Отсюда следует соотношение

$$\left(P = kT \left(\frac{d \ln F}{dV} \right)_{T, N_1, N_2} = \frac{N_1 kT}{V} + \frac{N_2 kT}{V} = P_1 + P_2, \right. \quad (127)$$

выражающее закон Дальтона. Согласно этому закону, общее давление в системе является суммой давлений тех же количеств газов, взятых по отдельности при той же температуре в том же общем объеме. Этот результат можно также представить в следующей форме:

$$\frac{P_1}{P} = \frac{N_1}{N_1 + N_2}; \quad \frac{P_2}{P} = \frac{N_2}{N_1 + N_2}. \quad (128)$$

Добавляя $PV = (N_1 + N_2) kT$ к $A = -kT \ln F$, получаем выражение для свободной энергии Гиббса

$$G = -N_1 kT \ln(q_1 kT) + N_1 kT \ln P + N_1 kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) - \\ - N_2 kT \ln(q_2 kT) + N_2 kT \ln P + N_2 kT \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (129)$$

Свободная энергия G_1 определенного числа N_1 молекул первого типа, находящихся в чистом состоянии при температуре и давлении системы, выражается, очевидно, первым и вторым членами правой части равенства. Точно так же свободная энергия G_2 определенного числа N_2 молекул второго типа, существующих отдельно при температуре и давлении системы, задается четвертым и пятым членами. Отсюда приращение свободной энергии при смешении газов в этих пропорциях при постоянных T и P будет равно

$$\Delta G = G - (G_1 + G_2) = N_1 kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 kT \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (130)$$

Соответствующее приращение энтропии

$$\Delta S = - \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]_{P, N_1, N_2} = -N_1 k \ln x_1 - N_2 k \ln x_2, \quad (131)$$

где x обозначает молярную долю. Если рассматривается приращение энтропии одного моля смеси, то $N_1 + N_2 = N_0$, т. е. число молекул системы равно числу Авогадро и, следовательно,

$$\Delta S = -R x_1 \ln x_1 - R x_2 \ln x_2. \quad (132)$$

Так, например, когда 1/4 моля одного идеального газа смешивается при постоянной температуре с 3/4 моля другого идеального газа, увеличение энтропии равно

$$\Delta S = -R \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \ln + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) = +1,118 \text{ кал./моль} \cdot \text{град.} \quad (133)$$

Следует заметить, что эта величина не зависит ни от природы газа, ни от температуры, ни от давления. Полученный результат уже был использован при определении энтропии водорода. Вывод формул для идеальных смесей, содержащих любое число компонентов, легко выполняется аналогичным образом. Например, энтропия смешения равна

$$\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i, \quad (134)$$

а общее давление

$$P = \sum P_i. \quad (135)$$

Из уравнений (130) и (131) видно, что теплота смешения равна нулю.

РЕАЛЬНЫЕ СМЕСИ ГАЗОВ

Когда смесь газов не идеальна, возникает задача определения общей потенциальной энергии системы на основе энергий взаимодействия различных пар молекул. Всего учитывается три типа взаимодействий, а именно: взаимодействие между молекулами первого сорта, между молекулами второго сорта и, наконец, между двумя неодинаковыми молекулами. В целях иллюстрации характера задачи используем аргументацию, которая привела к уравнению (19). Мы сделаем при этом те же приближения и примем $n = 9$ и $m = 6$. В результате получается, что

$$PV = (N_1 + N_2) kT + \frac{2\pi kT}{3V} \left[N_1^2 \sigma_{11}^3 \left(1 - \frac{27}{8} \frac{D_{11}}{kT} \right) + N_2^2 \sigma_{22}^3 \left(1 - \frac{27}{8} \frac{D_{22}}{kT} \right) + 2N_1 N_2 \sigma_{12}^3 \left(1 - \frac{27}{8} \frac{D_{12}}{kT} \right) \right] \quad (136)$$

Второй вириальный коэффициент для смеси, являющийся множителем при $(N_1 + N_2)/V$ в выражении для $PV/(N_1 + N_2)kT$, можно, согласно уравнению (136), следующим образом определить через мольные доли x :

$$B = x_1^2 B_{11} + x_2^2 B_{22} + 2x_1 x_2 B_{12}, \quad (137)$$

где B_{11} и B_{22} — вторые вириальные коэффициенты чистых газов. Однако дальнейшее продвижение в этом направлении оказывается невозможным без введения каких-либо соотношений между σ_{12} и σ_{11} и σ_{22} , с одной стороны, а также между D_{12} и D_{11} и D_{22} — с другой. Впрочем, эти вопросы следовало бы рассматривать соответственно в гл. VII и XVII. При использовании тех или иных указанных там допущений можно вывести вириальные коэффициенты [44], коэффициенты переноса [45] и общие термодинамические свойства [46] бинарных и тройных смесей реальных газов.

ДИМЕРИЗАЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Под димеризацией понимают образование двойных молекул из двух единичных молекул того же типа. Лучшим примером является димеризация карбоновых кислот, описанная в гл. XX. Рассмотрение димеризации с точки зрения статистики мало отличается от рассмотрения образования молекул, таких, как Br_2 и K_2 , из атомов. Однако, вообще говоря, энергия, освобождающаяся при образовании такого рода молекул, значительно больше энергии, выделяющейся при возникновении двойного молекулярного комплекса. Покажем, как можно подойти к решению этой задачи.

Рассмотрим прежде всего смесь реальных газов, неспособных превращаться один в другой. Из уравнения (136) следует, что при ограничениях, свойственных используемой здесь модели, свободная энергия Гельмгольца

рассматриваемой системы превышает энергию смеси идеальных газов на величину

$$\Delta A = A_{\text{реальн}} - A_{\text{идеальн}} = \frac{2\pi kT}{3V} \left[N_1^2 \sigma_{11}^3 \left(1 - \frac{27 D_{11}}{8 kT} \right) + 2N_1 N_2 \sigma_{12}^3 \left(1 - \frac{27 D_{12}}{8 kT} \right) + N_2^2 \sigma_{22}^3 \left(1 - \frac{27 D_{22}}{8 kT} \right) \right]. \quad (138)$$

Сумма по состояниям для идеальной смеси равна

$$F = \left[\frac{q_1 V e}{N_1} e^{-u_1/kT} \right]^{N_1} \left[\frac{q_2 V e}{N_2} e^{-u_2/kT} \right]^{N_2}, \quad (139)$$

где q равно Nf/Ve , а f является молекулярной суммой по состояниям. Члены u представляют собой парциальные молекулярные потенциальные энергии; они должны быть выбраны так, чтобы абсолютные энергии единичной и двойной молекул можно было относить к общему уровню. Свободная энергия идеальной смеси равна просто $-kT \ln F$, а для реальной смеси

$$A = -N_1 kT \ln \left(\frac{q_1 V e}{N_1} \right) + N_1 u_1 - N_2 kT \ln \left(\frac{q_2 V e}{N_2} \right) + N_2 u_2 + \Delta A. \quad (140)$$

Будем в дальнейшем отмечать мономерные молекулы индексом 1, а индексом 2 — димеры тех же самых химических частиц. Момеры и димеры находятся в состоянии равновесия друг с другом по реакции $2J \rightleftharpoons J_2$. Если N выражает общее число мономерных единиц в системе безотносительно к тому, присутствуют ли они в виде единичных или в виде двойных молекул, а α — степень димеризации, то

$$N_1 = N(1 - \alpha); \quad N_2 = N \frac{\alpha}{2}; \quad N_1 + 2N_2 = N. \quad (141)$$

В качестве исходного уровня для отсчета потенциальной энергии можем принять нулевой уровень изолированного мономера ($u_1 = 0$), так что уравнение свободной энергии примет вид

$$A = -N(1 - \alpha) kT \ln \left[\frac{q_1 V e}{N(1 - \alpha)} \right] - N(\alpha/2) kT \ln \left[\frac{q_2 V e}{N(\alpha/2)} \right] + N(\alpha/2) u_2 + \Delta A. \quad (142)$$

При отсчете от того же энергетического уровня величина u_2 равна, очевидно, $-D_e$, где D_e — энергия, требующаяся для полной диссоциации изолированного димера; таким образом,

$$D_{11} = D_e; \quad D_{12} = 2D_e; \quad D_{22} = 4D_e. \quad (143)$$

Эти уравнения основаны на допущении структур с плотной упаковкой; так, например, последнее уравнение получено при рассмотрении двойного димера, образованного из трех мономеров, соприкасающихся в одной плоскости, и одного мономера, касающегося их и находящегося в плоскости, расположенной выше. Таким образом, общее число молекулярных взаимодействий равно шести, причем два из них уже были сосчитаны. Выражение для приращения свободной энергии теперь упрощается и принимает вид

$$\Delta A = \frac{2\pi kT \sigma^3 N^2}{3V} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^2 - \frac{27 D_e}{8 kT} \right]. \quad (144)$$

Условие равновесия задается равенством $(\partial A / \partial \alpha) = 0$ при постоянных T , N и V . Таким образом,

$$K = \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{N(\alpha/2)/V}{[N(1-\alpha)/V]^2} = \frac{q_2}{q_1^2} e^{D_e/kT} e^{\frac{4\pi\sigma^3 N}{3V} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)}. \quad (145)$$

Применяя уравнение (38) гл. VII, получаем для используемой здесь модели

$$v_e = \frac{4}{3} \pi v_e^3 = \frac{\pi}{6} a_e^3 = \frac{\pi}{4} \sigma^3. \quad (146)$$

Наконец, можно рассматривать димер как классический ротатор и такой же осциллятор и получить следующее выражение для константы равновесия и свободной энергии равновесной системы:

$$K = \frac{n_2}{n_1^2} = 4v_e \sqrt{\frac{\pi kT}{D_e}} e^{D_e/kT} e^{\frac{16Nv_e}{3V} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)}; \quad (147)$$

$$A = -NkT \ln \left(\frac{q_1 V}{N} \right) - NkT \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) + \\ + \frac{8kTv_e N^2}{3V} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) (1 + \alpha) - \frac{27 D_e}{8 kT} \right]. \quad (148)$$

Из уравнения, записанного в таком виде, легко видеть, какая часть свободной энергии обязана своим происхождением димеризации, а какая — неидеальности газа в обычном смысле этого слова.

Таблица 11

Димеризация цианистого водорода
в газовой фазе

T, °K	$K^0 \times 10^2,$ атм^{-1}	$K^0 \times 10^{21},$ $\text{см}^3/\text{молекула}$
273,1	9,5	3,5
303,0	5,6	2,3
333,1	3,4	1,5
373,1	2,0	1,0
462,3	1,0	0,6

В изложенном виде решение задачи не нуждается в допущениях. Из уравнения (147) можно заметить, что влияние разведения на константу равновесия мало, исключая область очень высоких концентраций, и что предельное значение константы при бесконечном разведении равно

$$K^0 = \frac{n_2}{n_1^2} = 4v_e \sqrt{\frac{\pi kT}{D_e}} e^{D_e/kT}. \quad (149)$$

Это уравнение в форме

$$\lg K^0 - \frac{1}{2} \lg T = \lg [4v_e (\pi k/D_e)^{1/2}] + \\ + D_e/2,303kT$$

можно применить к экспериментальным данным [47] по димеризации цианистого водорода: $2\text{HCN} \rightleftharpoons (\text{HCN})_2$. Во втором столбце табл. 11 приведены константы равновесия в обратных атмосферах, полученные путем экстраполяции опытных значений к давлению, равному нулю. Последний столбец содержит константы равновесия в кубических сантиметрах на молекулу. При построении графика зависимости $\lg K^0$ от $1/T$ наклон прямой дает следующее значение:

$$D_e = 1,923 \cdot 10^{-13} \text{ эрг/молекула} = 2786 \text{ кал/моль},$$

а пересечение кривой с осью ординат позволяет определить значение v_e , которое равно

$$v_e = 6,56 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{молекула} = 3,98 \text{ см}^3/\text{моль};$$

этот объем соответствует $a_e = 2,32 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $\sigma = 2,03 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Сумма двух межъядерных расстояний в этой линейной молекуле равна, согласно данным инфракрасной спектроскопии, $2,22 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (гл. (XI).

Упражнения

1. Давление газа описывается уравнением $P = (NkT/V) + (B/V^2) + (C/V^3)$. Покажите с помощью уравнений (3), что критические константы равны: $P_c = -B^3/27C^2$; $V_c = -3C/B$; $T_c = B^2/3NkC$ и, поэтому $NkT_c/P_c V_c = 3$.

2. Согласно Тиммермансу, средняя плотность нормального пентана в интервале от 143° К до критической температуры (470,36° К) передается с точностью до 0,2% уравнением $\frac{1}{2}(\rho_{жидк} + \rho_{газ}) = 0,44402 - 4,3413 \cdot 10^{-4} T - 3,477 \cdot 10^{-8} T^2$. Чему равно отношение критического объема к предельному? Ответ: $\rho_c = 0,88804 \text{ г/см}^3$ и $\rho_c = 0,23213 \text{ г/см}^3$. Отсюда $V_c/V_s = \rho_s/\rho_c = 3,8256$. Покажите, что, если бы сохранился наклон, имеющий место при критической температуре, отношение было бы равно 3,893. Почему это значение больше опытного? Ответ: оно относится к критическому давлению, при котором переохлажденная жидкость плотнее, чем при давлении, равном нулю.

3. Примите, что кинетическое давление в жидкости дается выражением $(NkT/V_0) \ln\left(\frac{V}{V-V_0}\right)$, а статическое: $A/V^4 - B/V^3$. Используя уравнения (3), выведите выражение

$$\frac{P_c V_c}{NkT_c} = \frac{V_c}{V_0} \ln \frac{V_c}{(V_c - V_0)} - \frac{V_c(6V_c - 7V_0)}{12(V_c - V_0)^2}$$

и покажите, что $A/B = 3V_c(2V_c - 3V_0)/4(3V_c - 4V_0)$.

4. Покажите, почему уравнение Дитеричи не может быть применено с общим значением b к жидкой и паровой фазам. Метод решения: применить уравнение к каждой фазе в отдельности и решить относительно b .

5. Молярный объем пара бромистого метила при 298° и умеренных давлениях выражается уравнением $V = (RT/P) - 569 \text{ см}^3/\text{моль}$. Определите критическое давление, если критическая температура равна 484° К. Используйте уравнение состояния Бертло с $R = 82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/град}$. Ответ: $P_c = 72,74 \text{ атм}$.

6. Чему равна молекулярная сумма по состояниям газа, подчиняющегося уравнению состояния Воля? Метод решения: использовать соотношение $P = NkT(d \ln f/dV)_T$ и проинтегрировать выражение $d \ln f = (P/NkT)dV$ при постоянной температуре. Ответ:

$$f = \text{const} \cdot V \left(1 - \frac{b}{V}\right)^{1 - \frac{a}{RT^2b}} \cdot e^{-c/RT^3v^2}$$

7. Выведите выражение для критических постоянных, используя следующее уравнение состояния:

$$P = RT/(V - V_s) - a/V^2 + c/V^3. \text{ Ответ: } V_c = (6cV_s/a)^{1/2}, \\ P_c = a^2/36cV_s, \quad RT_c = (a^2/36c) \left[4 \sqrt{\frac{6c}{aV_s} - 1} \right],$$

$RT_c/P_cV_c = 4 - (aV_s/6c)^{1/2} = 4 - (V_s/V_c)$. Взяв c/a в качестве V_s , покажите, что $V_c/V_s = 6^{1/2} = 2,45$ и что $RT_c/P_cV_c = 4 - 6^{-1/2} = 3,59$.

8. Покажите путем приравнивания двух действительных значений объема при критических условиях, что уравнение состояния $P = RT/(V - V_s) - a/V^2 + c/V^4$ ведет к следующему соотношению критических величин: $RT_c/P_cV_c = 5 - (V_s/V_c)$.

9. Найдите ошибку в нижеследующих рассуждениях. Число частиц, заключенных в элементе объема dV и обладающих энергиями в пределах $d\epsilon$, равно, согласно статистике Бозе—Эйнштейна, $dN = dV \cdot 2\pi (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \times (e^{-\lambda} e^{\epsilon/kT} - 1)^{-1}$ [уравнение (121)]. Применяя этот закон к распределению фотонов (квантов света), можно записать $\epsilon = h\nu$ и $m = h\nu/c^2$. Тогда концентрация фотонов данного вида в элементе объема равна $n_\nu = dN/dV = 4 \sqrt{2} \pi \nu^3 d\nu/c^3$, умноженному на экспоненциальный член. Так как каждый фотон обладает энергией $h\nu$, плотность энергии равна $E_\nu = (4 \sqrt{2} \pi h \nu^3/c^3) \times (e^{-\lambda} e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}$. Ответ: выражение для $d\rho_x d\rho_y d\rho_z$, на котором основано уравнение Бозе—Эйнштейна, справедливо для молекул, у которых $\epsilon = \frac{1}{2} m\epsilon^2$, тогда как уравнения, используемые здесь, означают, что $\epsilon = m\epsilon^2$. Правильная теория, данная Эйнштейном, показывает, что для фотонов $\lambda = 0$ и что этим путем приходят к закону излучения Планка.

10. Воспользуйтесь данными Джиока и Рурвейна, цитированными в этой главе, и данными Фреденхагена и Маске, приведенными в гл. XI, для расчета дипольного момента HCN. Джиок и Рурвейн дают $\lg K_p (\text{атм}^{-1}) = (717/T) - 3,616$, где $K_p = \frac{(\alpha/2) \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)}{(1-\alpha)^2 P} = P_2 P_1^2$ для реакции $2\text{HCN} \rightleftharpoons (\text{HCN})_2$. Способ решения: рассчитать K и α по этим уравнениям при пяти температурах, использованных в работе по диэлектрическим свойствам. Исправить опытные значения общей поляризации путем умножения каждого значения на $1/\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) = 2/(2-\alpha)$. Отложить исправленные данные общей поляризации против $1/T$ и найти поляризуемость, а также дипольный момент, как это показано в гл. XI. Константы равновесия и степени ассоциации равны:

$T, ^\circ\text{K}$	345,1	368,6	380,1	394,1	474,1
$K \cdot 10^2$	2,90	2,13	1,87	1,58	0,79
$\alpha \cdot 10^2$	5,31	4,02	3,75	3,01	1,53

Общая поляризация воспроизводится выражением $10,05 + 28\,000/T$, из которого получается $\mu = 2,13 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. и $\alpha_0 = 3,96 \cdot 10^{-24}$ см³.

11. Выведите выражение для давления частично ассоциированных в молекулы атомов реального газа. Метод решения: пусть $K^0 = (\alpha/2)/(1-\alpha)^2 (N/V)$, где α — степень димеризации. После разложения в ряд приближенное значение α выражается соотношением $\alpha = (2K^0 N/V) - (4K^0 N/V)^2$. Подставьте в уравнение (148), дифференцируйте по V при постоянных T и N и умножьте на -1 .

12. Опишите и обсудите критические явления для газов и укажите способ измерения каких-либо двух из критических величин [48].

13. Сформулируйте и объясните «закон соответственных состояний» и покажите как его можно вывести из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

Для большого числа веществ величина $RT_c/P_c V_c$ лежит между 3,4 и 3,7. Истолкуйте этот факт.

14. Что такое «температура инверсии» газа. Опишите в общих чертах метод ее измерения и обсудите ее значение для понимания газообразного состояния.

15. Опишите экспериментальный метод определения критического объема чистого вещества. Рассмотрите критический объем в связи с каким-либо одним уравнением состояния.

16. Дайте определение молекулярных теплоемкостей газов при постоянном давлении и постоянном объеме и укажите, как с их помощью получают сведения о степени сложности молекулы.

17. Получите выражение для свободной энергии Гиббса ($G = U - TS + pV$) смеси идеальных газов, указав, делаются ли какие-либо допущения при выводе этого уравнения и если делаются, то какие. Используя полученное выражение и приняв, что условием равновесия системы является равенство $\delta G = 0$, а также, что работа совершается только постоянным внешним давлением или против него, выведите уравнение изохоры реакции Вант-Гоффа.

18. Дайте оценку сведениям о свойствах молекул, которые можно получить, изучая идеальные изотермы газов и вытекающие из них дифференциальные уравнения.

19. Обсудите методы, с помощью которых определяют энергию и термодинамические свойства газов при высоких температурах; охарактеризуйте теорию, на которой основаны такого рода расчеты.

20. Покажите, что отличие свойств газа, подчиняющегося уравнению состояния Берто, от свойств идеального газа составляет:

$$G - G^i = \frac{9}{128} RT_c \left(\frac{P}{P_c}\right) \left[1 - 6\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\right],$$

$$S - S^i = -\frac{27}{32} R \left(\frac{P}{P_c}\right) \left(\frac{T_c}{T}\right)^3,$$

$$H - H^i = \frac{9}{128} RT_c \left(\frac{P}{P_c}\right) \left[1 - 18\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\right]$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C a i l l e t e t, M a t h i a s, Compt. rend., 102, 1202, 1886.
2. A m a g a t, Compt. rend., 114, 1093, 1892.
3. L o w r y, E r i c k s o n, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2732, 1927.
4. J ü p t n e r, Z. physikal. Chem., 85, 1, 1913.
5. J o u n g, Stoichiometry, Longmans, London, 1918.
6. L o r e n z, Z. anorg. Chem., 94, 240, 1916.
7. R o b e r t s J. K., M i l l e r A. R., Heat and Thermodynamisc, 4th ed., Blackie, 1951.
8. H o l b o r n L., O t t o J., Z. physik., 33, 9, 1925; 38, 359, 1926.
9. C m. R o b e r t s J. K., M i l l e r A. R., Heat and Thermodynamics, 4th ed., p. 119, Blackie, London, 1951.
10. M i c h e l s A., W i j k e r H u b., W i j k e r H k., Physica, 15, 627, 1949.
11. B e a t t i e, B r i d g m a n, Phys. Review, 35, 643, 1930.
12. B a k k e r, Z. physikal. Chem., 12, 670, 1893; T r a u b e, Ann. Physik., 8, 300, 1902.
13. v a n L a a r, Z. anorg. Chem., 104, 57, 1918.
14. W o h l, Z. physikal. Chem., 87, 1, 1914.
15. G u l d b e r g, Z. physikal. Chem., 32, 116, 1910.
16. H e r z W., Z. anorg. Chem., 94, 1, 1916.
17. M i c h e l s A., L u n b e c k R. J., W o l k e r s G. J., 123rd Publication of the van der Waals Fund.
18. P a r t i n g t o n, S h i l l i n g, The Specific Heats of Gases, 1924; E u c k e n, Grundriss der Physikalischen Chemie, 4th ed., p. 91, Leipzig, 1934.
19. L i n h a r t, J. Chem. Physics, 1, 796, 1933.
20. M i c h e l s A., S t r i j l a n d J., Physica, 18, 613, 1952.
21. S u t h e r l a n d W., Phil. Mag., 36, 507, 1893.
22. C h a p m a n, C o w l i n g, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, p. 225 and 229, Cambridge, 1939.
23. R a n k i n e, Proc. Roy. Soc., A88, 575, 1913; 91, 201, 1915.
24. L o n d o l t - B ö r n s t e i n ' s, Tabellen.
25. R a p p e n e c k e r, Z. physikal. Chem., A72, 695, 1910.
26. L o w r y, N a s i n i, Proc. Roy. Soc., A123, 686, 1929.
27. R a n k i n e, Proc. Roy. Soc., A88, 575; 91, 201, 1915.
28. C h a p m a n, C o w l i n g, The mathematical Theory of Non-Uniform Gases, p. 225 and 229, Cambridge, 1939.
29. P a r t i n g t o n J. R., An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. 1, p. 856, Longmans, London, 1950.
40. R e i n g a n u m, Physikal. Z., 2, 241, 1901.
31. J ä g e r, Wien. Ber., 109, 74, 1900. C m. P a r t i n g t o n, An Advanced Treatise of Physical Chemistry, Vol. 1, p. 850, Longmans, 1950.
32. E i n s t e i n, Ann. Physik., 19, 289, 1906.
33. S m o l u c h o w s k i, Kolloid Z., 18, 190, 1916.
34. G i b s o n R. O., The Viscosity of Gases at High Pressures, H. J. Paris, Amsterdam, 1933.
35. M o e l w y n - H u g h e s, The Kinetics of Reactions in Solution, 2nd ed., p. 250, Oxford, 1947.
36. C h a p m a n, C o w l i n g, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge, 1939.
37. W a r b u r g, v o n B a b o, Wied. Ann., 17, 390, 1882; P h i l l i p s P. Proc. Roy. Soc., A87, 48, 1912.
38. G i b s o n, The Viscosity of Gases at High Pressures, N. J. Paris, Amsterdam, 1933.
39. M i c h e l s A., B o t z e n A., Physica, 19, 585, 1953.
40. B e n n e w i t z, Z. physikal. Chem., 110, 725, 1924.
41. S c h r ö d i n g e r E., Statistical Thermodynamics, p. 54, Cambridge, 1946.
- B o r n M., Atomic Physics, Blackie, London, 1935.

43. Groot S. R. de, Hooyman G. J., Seldam C. A. ten, Proc. Roy. Soc., A203, 266, 1950.
44. Michels A., Wassenaar T., 97th Comm. of van der Waals Fund, 1948; Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., *ibid.*, 109, 1951.
45. Hirschfelder J. O., Bird H. B., Spotz E. L., Chem. Reviews, 44, 295, 1949; Bromley L. A., Wilke C. R., Ind. Eng. Chem., 43, 1641, 1951.
46. Beattie J. A., Chem. Reviews, 44, 141, 1949.
47. Giaouque, Ruehrwein, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2626, 1939.
48. Camb. Univ. Prelim, 1955.
49. Joung S., Stoichiometry, p. 116, Longmans, London, 1918.
50. Michels, Blaisse, Michels, Proc. Roy. Soc., A160, 367, 1937.
51. Mc Lewis W. C., A System of Physical Chemistry, Vol. 2, 4th ed., p. 73, Longmans, London, 1925.
52. Gibson R. O., The Viscosity of Gases at High Pressures, Amsterdam, 1938.

ГЛАВА XV

МЕТАЛЛЫ

Большинство химических элементов являются металлами — плотными веществами, блестящими (как литий), упругими (как железо), ковкими (как серебро и золото). Металлы хорошо проводят тепло и электричество. Химически они могут быть мало реакционноспособными (как платина и палладий) или активными (как натрий и кальций), которые легко соединяются с кислородом, образуя устойчивые окислы, и реагируют с водой с выделением водорода и образованием раствора щелочи. Металлы получают в чистом виде методом электролитического осаждения. Металлы, за исключением ртути, при обычной температуре являются твердыми телами и кристаллизуются в простых типах кристаллических решеток (табл. 3 гл. 1).

Изучение теплоемкостей металлов и их скрытых теплот позволяет частично раскрыть природу металлического состояния. Теплоемкости, за исключением области низких температур, очень близки к $3R$ кал/г-атом (закон Дюлонга и Пти). Это — среднее значение, даваемое кинетической теорией для случая, когда энергию атома можно выразить суммой шести квадратичных членов. Таким образом, главными видами движения атома в металле оказываются классические гармонические колебания в трех измерениях.

По сравнению со средней энергией на 1 г-атом, равной $3RT$, скрытая теплота возгонки L обычно очень велика; она изменяется в пределах от 19 ккал для цезия приблизительно до 210 ккал для вольфрама. Если атомы можно рассматривать как классические трехмерные осцилляторы, то доля атомов, обладающих энергией L или большей, согласно уравнению (60) гл. II, приблизительно равна

$$\frac{N^*}{N} = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{RT} \right)^2 e^{-L/RT}. \quad (1)$$

Если исключить область высоких температур, эта доля крайне мала и, следовательно, лишь очень небольшое число атомов может оторваться от металла. Поэтому металлы в целом являются устойчивыми твердыми телами, которым при обычных условиях свойственно очень малое давление пара.

Другим характерным свойством металлов является их электропроводность; в гл. II уже говорилось о высокой электропроводности, которая предположительно объясняется тем, что приблизительно один электрон от каждого атома может свободно двигаться по кристаллу. Таким образом, этот электрон ведет себя подобно молекуле газа в ящике, размеры которого соответствуют размерам всего куска металла. Представление о металле как об основе из катионов, сцементированном подвижными электронами, объясняет многие особенности металлов, такие, как закон термоионной эмиссии Ричардсона, а также закон Видемана и Франца, согласно которому отношение

теплопроводности какого-либо металла к его электропроводности равно произведению универсальной постоянной и абсолютной температуры [уравнение (112) гл. II].

Однако оказывается, что на основе классической теории трудно согласовать термические и электрические свойства металлов. Если электроны в металле так же свободны, как и молекулы газа, то они должны обладать трансляционной теплоемкостью $(3/2)R$, которая, будучи добавленной к колебательной теплоемкости катионов, привела бы к атомной теплоемкости, равной $(9/2)R$, а это значение примерно на 50% больше наблюдаемого. Разгадка была дана квантовой теорией. Как будет показано в одном из последующих разделов этой главы, свободные электроны обладают вследствие своей малой массы очень большой остаточной энергией и подчиняются в соответствии с принципом Паули новому закону распределения. Однако ознакомимся сначала с некоторыми фактическими данными.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термические свойства металлов мы обсудим на примере золота, воспользовавшись данными, опубликованными в работах [1] и [2]. Некоторые выборочные данные приведены в табл. 1. В первом столбце этой таблицы приведена температура по абсолютной шкале.

Таблица 1

Термические свойства* золота (атомный вес 197,2) [1]

$T, ^\circ K$	C_P	C_V	$\frac{C_V(\text{набл.})}{C_V(\text{выч.})}$	S	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$
15	0,354	0,354	1,264	0,120	0,091	0,029
25	1,242	1,242	1,122	0,499	0,366	0,133
35	2,247	2,243	1,040	1,078	0,762	0,316
80	4,692	4,653	0,986	4,011	2,425	1,586
130	5,458	5,373	0,987	6,500	3,475	3,025
180	5,770	5,638	0,992	8,331	4,075	4,256
230	5,908	5,731	0,990	9,763	4,461	5,302
280	6,028	5,804	0,993	10,937	4,730	6,207
298,16	6,066	5,825	0,994	11,318	4,810	6,508
300	6,070	5,827	0,994	11,355	4,818	6,537

*) Все величины выражены в кал/г-атом-град.

Во втором столбце даются округленные атомные теплоемкости при постоянном давлении, выраженные в калориях на градус и грамм-атом, причем 1 кал принимается равной 4,1840 дж/межд. Теплоемкости при постоянном объеме, рассчитанные по уравнению (45) гл. VI, при использовании определенной Бриджменом сжимаемости, приведены в третьем столбце. Отдельные расчеты показывают, что величиной dC_V/dV можно пренебречь. Для сравнения результатов эксперимента с теорией следует применить обычный метод определения θ , считая что закон пропорциональности теплоемкости кубу температуры выполняется при очень низких температурах. В цитируемой работе принят другой метод, согласно которому опытные и теоретические данные считаются совпадающими при такой температуре, когда теплоемкость составляет $(3/2)R$. Для золота эта температура равна 44,05° К. С найденной

таким образом величиной θ можно подсчитать C_V для любой температуры. Данные, приведенные в четвертом столбце табл. 1, показывают, что отношение опытных и рассчитанных значений непрерывно изменяется во всей изученной области температур. Это находится в противоречии с теорией Дебая, но не противоречит теории Блекмена [3]. Авторы цитируемой работы, сравнив эти данные с результатами для других металлов, кристаллы которых обладают гранецентрированными решетками (медь, серебро и алюминий), пришли к выводу о невозможности описания атомных теплоемкостей одноатомных кристаллов этого класса с помощью уравнения, содержащего лишь один параметр.

Температура, при которой C_V равно $(3/2)R$, является характерной величиной для каждого металла. Изменяясь от металла к металлу, она составляет $52,9^\circ \text{K}$ для серебра, $22,45^\circ \text{K}$ для свинца и $90,8^\circ \text{K}$ для никеля. Найдено, что теплоемкость золота при комнатной температуре с точностью до 2,2% совпадает с предельным значением $3R=5,96$. Значения теплоемкостей и коэффициентов расширения и сжатия некоторых других металлов можно найти в табл. 11 гл. VII.

Вследствие незначительности давления пара твердых металлов теплота возгонки обычно определяется косвенно, например путем измерения давления пара расплавленного металла и применения известного уравнения Клапейрона — Клаузиуса для вычисления теплоты испарения жидкости при температуре T :

$$L_T = RT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right).$$

Измерения можно проводить по методу закручивания нити или непосредственно определяя скорость потери веса. Если площадь отверстия, через которое улетают атомы, равна $\Omega \text{ см}^2$, то число атомов, улетающих в секунду, выражается уравнением Герца: $Z = p\Omega(2\pi mkT)^{1/2}$. Таким образом, скорость потери веса равна mZ , причем потеря веса w в t секунд составит mZt . Следовательно,

$$p = \frac{w}{\Omega t} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Например, найдено, что давление пара кадмия [4] выражается следующим уравнением

$$\lg p (\text{мм}) = 12,287 - 1,2572 \lg T - 5819,4T.$$

Таким образом, теплота испарения в тройной точке (594°K) равна $25\,134 \text{ кал}$. Теплота плавления L_m при той же температуре составляет $1467 \pm 17 \text{ кал}$. В дальнейшем для определения теплоты возгонки кристалла при абсолютном нуле L_0 применяется уравнение Кирхгофа. Согласно этому уравнению,

$$L_0 = \int_0^{T_m} (C_{\text{крист}} - C_{\text{пар}}) dT + L_m + \int_{T_m}^T (C_{\text{жидк}} - C_{\text{пар}}) dT + L_T. \quad (3)$$

В табл. 2 приведены некоторые опытные данные для вольфрама [5], меди, серебра, золота и свинца [6], магния, таллия и цинка [7], а также для некоторых других металлов [8]. Частоты колебаний и температуры плавления были приведены в табл. 4 гл. III и табл. 2 гл. V. Здесь указаны значения L_0 , определенные с точностью приблизительно до $\pm 0,5 \text{ ккал}$.

Таблица 2

Стандартные энтропии $S_{298,16}^0$ (кал/г-атом·град), теплоты плавления в точке плавления L_m и теплоты возгонки при абсолютном нуле L_0 (кал/г-атом)

Металл	$S_{298,16}^0$	L_m	L_0	Металл	$S_{298,16}^0$	L_m	L_0
Li	7,60	0,115	47,60	Si	4,35	3,710	84
Na	12,04	0,630	26,07	Sn	12,50	1,660	78
K	15,20	0,570	21,86	Pb	15,31	1,200	50,5
Rb	12,30	0,553	19,92	Sb	12,4	4,50	49
Cs	13,60	0,513	19,11	Bi	14,0	2,65	52
Cu	7,961	2,70	81,6	Cr	5,5	3,65	76
Ag	10,21	2,60	67,0	Mo	6,8	8,38	155
Au	11,318	3,15	92,2	W	8,1	11,2	210
Be	2,1	3,20	—	Mn	7,3	3,56	69
Mg	8,1	1,70	34,8	Fe	6,49	3,68	95
Ca	9,95	3,14	47,4	Co	6,80	3,95	86
Sr	12,4	1,40	37,6	Ni	7,137	4,25	85
Ba	13,7	1,40	49,1	Pd	8,90	3,65	118
Zn	9,94	1,740	31,4	Pt	9,98	6,26	125
Cd	12,34	1,47	27,03				
Hg	18,28	0,555	15,36				
Al	6,769	2,350	82,5				
Tl	14,9	1,470	44,2				

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Классическое выражение для теплопроводности металлов κ содержит, вообще говоря, две неизвестные

Таблица 3

Теплопроводность некоторых металлов при 373°K

Металл	κ , кал/см× ×град·сек	$\sigma_c \times 10^8$, см. ($n_e/n_a = 1$)
Cu	0,877	0,33
Ag	0,992	0,31
Au	0,703	0,36
Mg	0,376	0,50
Zn	0,262	0,53
Cd	0,215	0,66
Hg	0,218	0,58
Sn	0,143	0,81
Pb	0,082	1,06

величины. Это концентрация свободных электронов n_e и диаметр катионов σ_c . С целью сравнения некоторых экспериментальных результатов с этим выражением примем, что каждый атом дает один свободный электрон, так что концентрация электронов просто равна концентрации атомов. Тогда, используя опытные величины теплопроводности, можно подсчитать σ_c из уравнения

$$\sigma_c^2 = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{n_e}{n_a} \right) \left(\frac{2kT}{\pi m_e} \right)^{1/2} \frac{k}{\kappa J}, \quad (\text{II}, 109)$$

где J — механический эквивалент тепла. Как показывают данные табл. 3, эти диаметры составляют приблизительно $1/3$ диаметров по Гольдшмидту (табл. 5 гл. I).

ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ

Число квантовых состояний частицы с соответствующей ей длиной волны λ , находящейся в объеме V , равно, как было показано в гл. III, $4\pi V/3\lambda^3$. В случае световых квантов это число при учете поляризации в двух плоскостях следует умножить на 2. Для электронов также необходимо введение множителя 2, так как каждый электрон может иметь два направления спина. Тогда мы приходим к выражению, даваемому теорией излучения Планка:

$$Z = \frac{8\pi V}{3\lambda^3}. \quad (4)$$

Далее, как известно, свободные электроны подчиняются закону де-Бройля. Если электроны в металле свободны, их кинетическая энергия выражается уравнением

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2, \quad (5)$$

где m_e — масса электрона и h — постоянная Планка. Исключая λ из уравнений (4) и (5), получаем

$$Z = \frac{8\pi (2m_e\varepsilon)^{3/2} V}{3h^3}. \quad (6)$$

Таким образом, число состояний возрастает прямо пропорционально общему объему V и еще быстрее увеличивается с ростом кинетической энергии. У богатого энергией электрона имеется большее число квантованных состояний, чем у электрона с меньшей энергией. Число состояний, возможных для электронов с энергиями в пределах между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, равно

$$dZ = \frac{4\pi (2m_e)^{3/2} V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{h^3}, \quad (7)$$

причем dZ по упомянутым соображениям вдвое больше, чем для молекул газа. Далее, хотя и имеется целая область энергетических уровней, которые могут быть заняты электронами металла, большинство из них сосредоточивается, как будет видно, на уровнях, очень близко расположенных друг к другу и к энергии наиболее быстро движущегося электрона. Пренебрегая различием между уровнями энергии разных электронов и приписывая всем им среднее значение ε_0 , можно рассматривать фактически квантованную систему как обладающую Z -кратным вырождением, когда все электроны имеют одинаковую энергию, но каждый восполняет ее запас особым индивидуальным путем. Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов с полностью одинаковыми квантовыми числами. Распространяя этот принцип на электроны в металле, можно принять, что все они обладают различными квантовыми числами. Если, таким образом, каждый электрон имеет свое собственное квантовое число, то Z , т. е. число видов движения электронов, можно принять равным числу N свободных электронов в системе. Заменяя Z на N в уравнении (6) и обозначая среднюю энергию через ε_0 , получаем

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{2/3}, \quad (8)$$

где n — концентрация электронов. К близкому результату можно прийти, рассматривая каждый электрон пребывающим в объеме средней величины $l^3 = V/N$. Наименьшее значение λ должно быть тогда равно $2l$, так что максимальная энергия $\varepsilon_0 = (\frac{1}{2}m_e)(h/\lambda_0)^2 = (h^2/8m_e) (1/l^2) = (h^2/8m_e)n^{2/3}$. Энергия ε_0 , обычно называемая энергией Ферми, является одной из важнейших характеристик металла. Так как число свободных электронов неизвестно, значение энергии Ферми нельзя определить точно.

Величины, приведенные в табл. 4, основаны на допущении, что каждый атом образует один свободный электрон. Если бы металлы с валентностями 2 и 3 были способны освобождать электроны пропорционально этим величинам, то приведенные здесь значения энергий Ферми следовало бы умножить соответственно на $2^{2/3}=1,588$ и $3^{2/3}=2,080$. Атомные объемы (седьмой столбец) получены из постоянных решеток [9] при использовании для гексагональной плотной упаковки теоретического отношения высоты ячейки и стороны основания, равного $(8/3)^{1/2}$. Из приведенных в табл. 48 металлов лишь 12 кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке (об. ц.), 17 образуют кубическую гранецентрированную решетку (гр. ц.) и 19—гексагональную плотную упаковку (гекс. пл. уп.).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Прохождение электричества через металлы в противоположность прохождению его через растворы электролитов связано исключительно с наличием свободных электронов. Последние в отсутствие электрического поля движутся внутри твердого тела во всех направлениях, образуя очень большие токи, результирующие значения которых в каком-либо определенном направлении равны нулю. При наличии внешнего поля на это случайное движение электронов налагается вынужденное движение в направлении поля. Если бы сила, создаваемая полем, была единственной силой, действующей на электроны, они ускорялись бы бесконечно, подобно камню, падающему в вакууме. Опыт, однако, показывает, что прохождение электричества через металл под действием постоянной электрической силы происходит с постоянной скоростью (закон Ома). Внутри металла, следовательно, должны существовать силы трения, препятствующие движению электронов как при наложении поля, так и в его отсутствие. В задачах подобного типа, рассматривавшихся в гл. II, принимали, что величина силы трения изменяется пропорционально скорости u , так что уравнение движения электрона с массой m_e и зарядом $-e$ во внешнем поле с напряженностью E имеет вид

$$m_e \frac{du}{dt} = -Ee - Cu. \quad (9)$$

Интегрируя и замечая, что вынужденная скорость первоначально равна нулю, получаем уравнение

$$u = -\frac{Ee\tau}{m_e} (1 - e^{-t/\tau}), \quad (10)$$

где τ — время релаксации, равное m_e/C . Таким образом, скорость возрастает от начального значения, равного нулю, до стационарной величины

$$u = -\frac{Ee\tau}{m_e}, \quad (11)$$

не зависящей от времени. Этот результат можно так же получить непосредственно из уравнения (9) положив du/dt равной нулю. Плотность тока i равна произведению числа частиц, пересекающих единицу площади в секунду, на заряд, который несет каждая частица. При стационарных условиях число электронов, пересекающих единицу площади, равно nu , где n — концентрация электронов. Отсюда

$$i = nu(-e) = \frac{nEe^2\tau}{m_e}.$$

По определению, удельная электропроводность равна i/E . Следовательно,

$$\kappa = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (12)$$

Таблица 4

Энергии Ферми, постоянные решеток, атомные объемы и другие данные, характеризующие металлы в кристаллическом состоянии

Металл	Тип кристалла	Атомный номер	Группа в таблице Менделеева	Постоянная решетка $l \times 10^8, \text{см}$	Число атомов в 1 см^3 $n \times 10^{-23}$	Атомный объем $V_{\text{ат}}$, $\text{см}^3/\text{г-атом}$	$\epsilon_0 \times 10^{12}$, эрг/атом	$N_0 \epsilon_0$, ккал/г-атом	
Li	Об. ц.	3	I(a)	3,50	4,663	13,00	7,513	108,8	
Na	Об. ц.	11		4,30	2,515	24,11	5,458	79,09	
K	Об. ц.	19		5,20	1,422	42,63	3,404	49,33	
Rb	Об. ц.	37		5,62	1,127	53,80	2,915	42,14	
Cs	Об. ц.	55		6,05	0,903	67,16	2,514	36,43	
Cu	Гр. ц.	29	I(б)	3,6077	8,521	7,115	11,23	162,8	
Ag	Гр. ц.	47		4,0722	5,900	10,28	8,788	127,4	
Au	Гр. ц.	79		4,0699	5,933	10,22	8,820	127,8	
Be	Гекс. пл. уп.	4	II(a)	2,268	12,38	4,898	14,40	208,6	
Mg	Гекс. пл. уп.	12		3,202	4,306	14,08	7,124	103,2	
Ca	Гр. ц.	20		5,56	2,327	26,05	4,725	68,47	
Sr	Гр. ц.	38		6,05	1,806	33,57	3,991	57,84	
Ba	Об. ц.	56		5,01	1,591	38,12	3,667	53,15	
Zn	Гекс. пл. уп.	30	II(б)	2,6589	7,523	8,060	10,33	149,7	
Cd	Гекс. пл. уп.	48		2,9736	5,378	11,27	8,260	119,7	
Hg	Гекс. пл. уп.	80		2,999	5,242	11,57	8,121	117,7	
Al	Гр. ц.	13	III	4,0406	6,059	10,00	8,948	129,6	
Y	Гекс. пл. уп.	39		3,663	2,876	21,08	5,443	78,86	
α -Tl	Гекс. пл. уп.	81		3,47	3,386	17,91	6,067	87,92	
β -Tl	Гр. ц.	81		4,481	3,697	16,42	6,580	95,35	
Ti	Гекс. пл. уп.	22	IV	2,92	5,679	10,68	8,567	124,2	
Zr	Гекс. пл. уп.	40		3,23	4,197	14,45	7,001	101,5	
Hf	Гекс. пл. уп.	72		3,32	3,866	15,69	6,628	96,07	
α -Ce	Гр. ц.	58		5,143	2,939	20,63	5,522	80,02	
β -Ce	Гекс. пл. уп.	58		3,65	2,909	20,84	5,483	79,45	
Pb	Гр. ц.	82	V	4,9396	3,243	18,69	5,896	85,45	
Th	Гр. ц.	90		5,04	3,124	19,40	5,753	83,37	
V	Об. ц.	23		3,04	7,117	8,527	9,959	144,3	
Ta	Об. ц.	73		3,272	5,710	10,62	8,598	124,6	
α -Cr	Об. ц.	24		VI	2,9787	7,563	8,017	10,37	150,3
β -Cr	Гекс. пл. уп.	24	2,717		7,050	8,600	9,895	143,4	
Mo	Об. ц.	42	3,140		6,462	9,385	9,337	135,3	
W	Об. ц.	74	3,1589		6,346	9,554	9,226	133,7	
Re	Гекс. пл. уп.	75	VII	2,7753	6,764	8,964	9,625	139,5	
α -Fe	Об. ц.	26	Переходные элементы (1)	2,8607	8,541	7,099	11,250	162,9	
γ -Fe	Гр. ц.	26		3,63	8,364	7,249	11,09	160,7	
α -Co	Гр. ц.	27		3,554	8,913	6,803	11,57	167,6	
β -Co	Гекс. пл. уп.	27		2,514	8,898	6,814	11,55	167,4	
α -Ni	Гр. ц.	28		3,5175	9,187	6,600	11,80	171,1	
β -Ni	Гекс. пл. уп.	28		2,60	8,044	7,537	10,80	156,6	
Ru	Гекс. пл. уп.	44		Переходные элементы (2)	2,686	7,298	8,308	10,13	146,8
Rh	Гр. ц.	45			3,820	8,256	7,343	11,00	159,3
Pd	Гр. ц.	46	3,8824		6,841	8,865	9,696	140,6	
Os	Гекс. пл. уп.	76	Переходные элементы (3)	2,716	7,060	8,588	9,904	143,5	
Ir	Гр. ц.	77		3,8312	7,094	8,547	9,936	144,0	
Pt	Гр. ц.	78		3,9161	6,659	9,105	9,526	138,0	
Pr	Гекс. пл. уп.	59	Редкоземельные элементы	3,657	2,892	20,96	5,463	79,16	
Er	Гекс. пл. уп.	68		3,74	2,703	22,45	5,222	75,67	

Дальнейшее развитие теории невозможно без знания концентрации электронов n и времени релаксации τ , в отношении оценки которых имеются значительные трудности. Примем, как это уже делалось при обсуждении энергии Ферми, что каждый атом освобождает один электрон. Тогда

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{N_0 e^2}{m_e} \frac{\tau}{V_m} = \\ &= 1,527 \cdot 10^{32} (\tau/V_m), \end{aligned}$$

где V_m — объем одного грамм-атома, N_0 — число Авогадро. Это выражение дает плотность тока в электростатических единицах, т. е. количество электричества (в электростатических единицах), протекающее через единицу площади в 1 сек под действием поля в 1 эл. ст. ед. Практическая единица проводимости численно равна плотности тока в амперах на 1 см^2 , когда поле равно 1 в на сантиметр. Так как 1 а равен $3 \cdot 10^9$, а 1 в равен $1/300$ эл. ст. ед., написанное выше выражение следует уменьшить на $9 \cdot 10^{11}$, так что

$$\kappa (\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}) = 1,696 \cdot 10^{20} (\tau/V_m).$$

Так как нет простого и точного метода определения τ , то целесообразно сначала принять допущение относительно числа свободных электронов и рассчитать τ из известных электропроводностей некоторых металлов при $273,16^\circ \text{ K}$ [10]. Результаты расчетов показывают, что τ меняется приблизительно от $1 \cdot 10^{-15}$ до $40 \cdot 10^{-15}$ сек (табл. 5). С другой стороны, можно получить прибли-

Таблица 5

Удельная электропроводность металлов при $273, 16^\circ \text{ K}$ и время релаксации свободных электронов

Металл	$\kappa \times 10^{-4}$, ом ⁻¹ см ⁻¹	V_m , см ³ /г-атом	$\tau \times 10^{15}$, сек	Металл	$\kappa \times 10^{-4}$, ом ⁻¹ см ⁻¹	V_m , см ³ /г-атом	$\tau \times 10^{15}$, сек
Li	11,7	13,00	8,98	Tl	5,55	17,91	5,86
Na	22,8	24,11	32,4	Pb	5,05	18,69	5,56
K	14,3	42,63	35,9	α -Cr	38,5	8,017	18,2
Rb	8,62	53,80	27,4	Mo	22,8	9,385	12,6
Cs	5,18	67,16	20,5	W	19	9,554	11
Cu	64,0	7,115	26,8	Fe	9,36	7,099	3,91
Ag	67,2	10,28	40,7	Co	10,3	6,803	4,13
Au	44,5	10,22	26,8	Ni	14,42	6,600	5,61
Mg	23,2	14,08	19,3	Ru	7,3	8,308	3,6
Zn	17,8	8,06	8,46	Rh	21,3	7,343	9,2
Cd	12,89	11,27	8,56	Pd	9,8	8,865	5,1
Hg	1,063	14,756	0,925	Pt	9,2	9,105	4,9
Al	38,2	10,00	22,5				

женное значение τ , применяя к решению задачи принцип неопределенности Гейзенберга — такой подход к проблеме, наверное, лучше полной невозможности проверить хотя бы правильность порядка найденных величин. Напомним, что энергия Ферми ϵ_0 , хотя и представляет собой среднее значение, лежит близко к максимальному значению энергии, которой может обладать электрон и которая выводится из наименьшей длины волны де-Бройля λ_0 . Предположим, что электрон в состоянии с высокой энергией внезапно испытал изменение, связанное с переходом в состояние с низкой энергией. Пусть в этом новом состоянии соответствующая ему длина волны равна не λ_0 , а удвоенному

размеру кристалла, включающего рассматриваемый электрон. Подобное внешнее изменение лишило бы электрон почти всей его энергии, и гипотетический наблюдатель перехода не знал бы, чему равна энергия: то ли ϵ_0 , то ли нулю. Неопределенность в значении энергии обратно пропорциональна неопределенности во времени, так как по соотношению Гейзенберга

$$\Delta\epsilon\Delta t \approx h. \quad (\text{IV}, 191)$$

Отождествляя $\Delta\epsilon$ с ϵ_0 и Δt с τ , получаем

$$\kappa = \frac{8e^2}{h} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} n^{1/3}. \quad (13)$$

Для лития и цезия вычисленные значения $\tau \cdot 10^{15}$ равны 0,87 и 2,99 сек, а значения $\kappa \cdot 10^{-4}$ составляют соответственно 1,15 и 0,66 $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Это, несомненно, нижние пределы возможных значений, так как фактически изменения энергетических состояний электронов не совершаются столь резко. Однако порядок найденных величин κ , в особенности, тенденция в их изменении представляются удовлетворительными.

Электропроводность металлов при постоянном давлении уменьшается с повышением температуры. При построении зависимости логарифма κ от логарифма T наклон получающейся кривой для серебра оказывается почти постоянным и равным $-1,068$. Поэтому в самом первом приближении можно считать, что удельная электропроводность изменяется обратно пропорционально абсолютной температуре (табл. 6). Из значений атомных объемов серебра (табл. 11 гл. VII) видно, что произведение температуры и эквивалентной электропроводности $\lambda = V_m \kappa$ изменяется несколько меньше. Если бы κT было строго постоянным, электропроводность и время релаксации принимали бы при абсолютном нуле бесконечно большие значения. Оба вывода качественно правильны; бесконечно большую электропроводность следует ожидать в случае совершенно свободных электронов, а бесконечное время релаксации — для электронов, находящихся на одном и том же точно фиксированном уровне энергии.

Кривые рис. 1, построенные по данным Бриджмена [11], показывают влияние давления на электропроводность натрия. На ординате отложены величины удельной электропроводности, отнесенные к значению электропроводности при 1 атм и 0°C . При высоких давлениях электропроводность как твердого вещества, так и жидкости возрастает, причем в первом случае влияние давления сказывается сильнее. Плавление связано с заметным увеличением удельной электропроводности частично вследствие дополнительного участия катионов в переносе тока. Приведенные в табл. 7 данные получены при использовании некоторых отчасти интерполированных данных Бриджмена по сжатию и данных об абсолютной электропроводности и атомному объему натрия. Эта таблица составлена для того, чтобы подчеркнуть различие между электропроводностью металлов и электролитов. Как будет показано в гл. XVIII, эквивалентная электропроводность электролитов имеет порядок величины $100 \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и уменьшается с увеличением концентрации. Эквивалентная электропроводность металлов больше примерно в 10^6

Таблица 6

Удельная электропроводность серебра при различных температурах

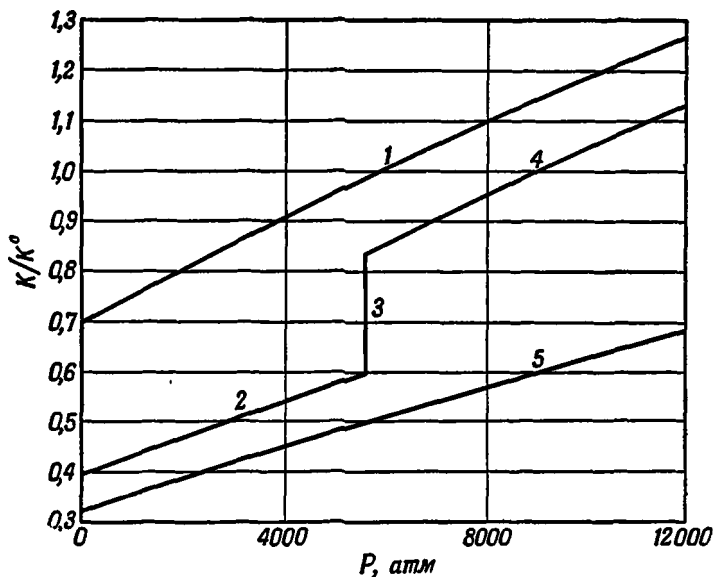
$T, ^\circ\text{K}$	$\kappa \times 10^{-4}, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$(\kappa T) \times 10^{-8}$
75	255	1,91
100	190	1,90
150	125	1,88
200	94	1,88
300	62	1,86
500	34	1,70
720	25	1,75

Таблица 7

Влияние концентрации атомов на эквивалентную электропроводность натрия при 80° С

Давление, атм	Атомный объем V_m , см ³	$\kappa \times 10^{-6}$, ом ⁻¹ см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность ($\Lambda = V_m \kappa$) $\times 10^{-6}$
1	24,07	1,52	3,66
4 000	22,61	1,97	4,43
8 000	21,43	2,38	5,09
12 000	20,38	2,74	5,58

раз и увеличивается с ростом концентрации атомов. Еще не ясным остается вопрос о влиянии на концентрацию электронов в металле химических равновесий типа $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ и $2M \rightleftharpoons M_2$. В целом представляется, что преобладает влияние других причин [12].



Р и с. 1. Удельная электропроводность натрия при различных температурах и давлениях.

1 — твердое вещество при 80° С; 2 — твердое вещество при 140° С; 3 — плавление; 4 — жидкость при 140° С; 5 — жидкость при 200° С.

СТАТИСТИКА ФЕРМИ — ДИРАКА

Пусть имеется N_i электронов, каждый с энергией ϵ_i , и M_i ячеек в фазовом пространстве, которые могут быть заняты этими электронами. Вследствие двух возможных направлений спина M_i больше, чем N_i , а в основном состоянии M_0 равно удвоенному N_0 , так что на каждый электрон приходится по две ячейки. Задача состоит в том, чтобы найти распределение электронов в ячейках, когда они обладают всеми возможными значениями кинетической энергии. Согласно Ферми и Дираку, число различных перестановок равно

$$\omega_i = \frac{M_i!}{N_i! (M_i - N_i)!} \quad (14)$$

Числитель представляет собой общее число всевозможных перестановок M_i ячеек. Это число должно быть поделено на произведение чисел перестановок неразличимых электронов и также неразличимых пустых ячеек. Уравнение Ферми — Дирака заменяет уравнение (110) гл. XIV статистики Бозе — Эйнштейна и дает меньшие значения ω_i . В дальнейшем поступают в точности так же, как в гл. XIV, а именно исходят из выражения для энтропии системы большого числа электронов на всех возможных уровнях энергии:

$$S = k^i \ln W = k \ln \Pi \omega_i = k \sum_i (\ln \omega_i)$$

и считают, что равновесное распределение отвечает максимуму вероятности и энтропии при условии постоянства общего числа электронов N и общей кинетической энергии E . Как и в статистике Бозе — Эйнштейна, химический потенциал выражается производной

$$\left(\frac{dE}{dN} \right)_{S, V} = \lambda kT, \quad (15)$$

но отношение числа электронов к числу ячеек равно теперь

$$\frac{N_i}{M_i} = \frac{1}{e^{-\lambda} e^{-\epsilon_i/kT} + 1}. \quad (16)$$

Это соотношение появляется вместо уравнения (20) гл. XIV и отличается от него только знаком при единице в знаменателе. Свободная энергия системы равна

$$A = kT [N\lambda - \sum M_i \ln (1 + e^{\lambda} e^{-\epsilon_i/kT})]. \quad (17)$$

Как и раньше, M_i отождествляется с числом видов движения, даваемым уравнением (7):

$$M_i = \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon}{h^3}. \quad (18)$$

Согласно этому соотношению, M_i вдвое превышает соответствующее число в статистике Бозе — Эйнштейна. Подставляя M_i в уравнение (16), получаем закон распределения Ферми — Дирака:

$$N_i = \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2}}{h^3} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{-\lambda} e^{\epsilon/kT} + 1}. \quad (19)$$

При интегрировании левая часть равенства дает общее число электронов в системе; что же касается правой части, то ее нельзя проинтегрировать в общем виде:

$$N = \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{-\lambda} e^{\epsilon/kT} + 1}. \quad (20)$$

Приближенный результат можно получить следующим образом. Из значений энергий Ферми электронов в металлах следует, что их химический потенциал велик, а отсюда, согласно уравнению (15), велико также и λ . Поэтому экспоненциальным членом в уравнении (20) можно пренебречь по сравнению с единицей. Кроме того, можно на том же основании заменить верхний предел интегрирования, перейдя от математической бесконечности к физической величине λkT . Тогда получим

$$N = \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\lambda kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{8\pi V (2m_e \lambda kT)^{3/2}}{3h^3}.$$

Сравнивая это соотношение с уравнением (8), видим, что

$$\lambda = \varepsilon_0/kT, \quad (21)$$

где ε_0 — энергия Ферми. Теперь закон распределения принимает вид

$$N_i = \frac{M_i}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} + 1} = \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2}}{h^3} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1}. \quad (22)$$

Когда ε_i равно ε_0 , на каждый электрон приходится по две ячейки (рис. 2). Теперь выражение (17) для свободной энергии упрощается:

$$A = N\varepsilon_0 - \sum M_i (\varepsilon_0 - \varepsilon_i) = N\varepsilon_0 - \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_0} (\varepsilon_0 - \varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N\varepsilon_0. \quad (23)$$

Принимая во внимание, что энергия Ферми [уравнение (8)] зависит только от концентрации N/V электронов [более точно, она пропорциональна $(N/V)^{2/3}$], можно прийти к выводу, что: 1) энтропия электронов, т. е. $S = -(dA/dT)_{V,T}$, равна нулю, 2) их химический потенциал составляет в соответствии с уравнениями (15) и (21)

$$\mu = \left(\frac{dA}{dN} \right)_{V,T} = \varepsilon_0, \quad (24)$$

3) их кинетическое давление

$$P = - \left(\frac{dA}{dV} \right)_{N,T} = \frac{(3/\pi)^{2/3} h^2}{20m_e} N^{5/3} V^{-5/3} = \frac{2}{5} \frac{N\varepsilon_0}{V}, \quad (25)$$

4) их полная энергия равна свободной энергии, т. е.

$$E = \frac{3}{5} N\varepsilon_0, \quad (26)$$

и, наконец, 5) их теплоемкость равна нулю. Этот последний вывод разъясняет затруднение, с которым не могла справиться классическая теория.

Уравнение для общей энергии можно получить и непосредственно следующим образом:

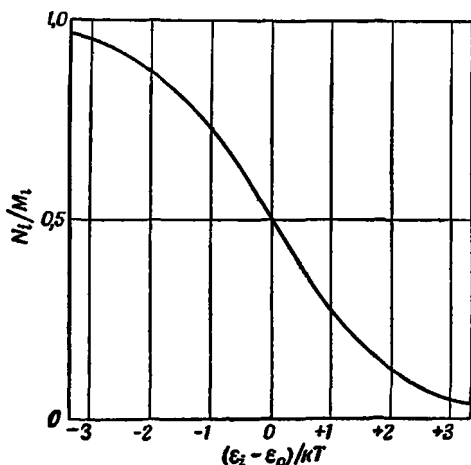
$$E = \sum N_i \varepsilon_i = \frac{4\pi (2m_e)^{3/2} V}{h^3} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{4\pi (2m_e)^{3/2} V}{h^3} \cdot \frac{2}{5} \varepsilon_0^{5/2} = \frac{3}{5} N\varepsilon_0.$$

Согласно излагаемой элементарной теории, сумма по состояниям электрона в металле, очевидно, равна

$$f = e^{-\frac{3}{5} \frac{\varepsilon_0}{kT}}. \quad (27)$$

Зоммерфельд, с большей точностью проинтегрировав уравнение (20), вывел улучшенное, но все же приближенное выражение:

$$f = e^{-\frac{3}{5} \frac{\varepsilon_0}{kT}} e^{\frac{\pi^2}{4} \frac{kT}{\varepsilon_0}}, \quad (28)$$



Р и с. 2. Функция распределения Ферми—Дирака.

из которого следует, что

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_0 \left[1 + \frac{5}{3} \left(\frac{\pi k T}{2 \epsilon_0} \right)^2 \right], \quad (29)$$

$$A = \frac{3}{5} N \epsilon_0 \left[1 - \frac{5}{3} \left(\frac{\pi k T}{2 \epsilon_0} \right)^2 \right] \quad (30)$$

и

$$S = \pi k \left(\frac{\pi k T}{2 \epsilon_0} \right) = C_V. \quad (31)$$

Отношение электронной составляющей теплоемкости к R равно

$$\frac{C_V}{R} = \frac{\pi^2 k T}{2 \epsilon_0}. \quad (31a)$$

Из значений энергий Ферми, приведенных в табл. 4, видно, что даже при высоких температурах порядок величины этого отношения составляет $1/100$. Однако это отношение можно определить методами точной калориметрии. Для металлического серебра при 1000°K теоретическое значение C_V/R равно для электронов $0,077$. В то же время общая наблюдаемая теплоемкость при постоянном объеме равна $3,04 R$ [13], причем определена она, вероятно, с точностью $\pm 0,01 R$. Вероятно, поэтому в данном случае правильное значение энергии Ферми приблизительно вдвое превышает величину, приведенную в табл. 4. Это заключение делает более убедительным предположение, высказанное при обсуждении уравнения (8), а именно что каждый атом серебра дает в металле три свободных электрона. Таким образом, применение теории Зоммерфельда к калориметрическим данным высокой точности позволяет определить число свободных электронов в металлах.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СТАТИСТИКАМИ МАКСВЕЛЛИА — БОЛЬЦМАНА, ФЕРМИ — ДИРАКА И БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

В настоящей главе, а также в гл. II и XIV были изложены три статистики; теперь остается показать, в каком отношении они находятся друг к другу.

Рассмотрим N_i частиц, обладающих одной и той же энергией и имеющих возможность распределяться по большому числу M_i ячеек фазового пространства. Для расчета числа способов, которыми частицы можно поместить в ячейки, сначала допустим, что присутствие одной частицы в ячейке полностью исключает возможность попадания в эту ячейку другой частицы. Начав с совершенно пустых ячеек, будем заполнять их одну за другой. Число способов размещения первой частицы в M_i ячеек равно M_i . Когда одна ячейка системы занята, вторую частицу можно поместить в оставшихся ячейках $M_i - 1$ способами. Так как эти две возможности взаимно не исключаются, число способов размещения двух частиц в M_i ячейках равно $M_i (M_i - 1)$. Аналогично число способов размещения N_i частиц в M_i ячейках равно произведению

$$M_i (M_i - 1) (M_i - 2) (M_i - 3) \dots [M_i - (N_i - 1)],$$

в котором всего содержится N_i членов. Если, напротив, допустить, что присутствие частицы в ячейке не исключает, а только уменьшает вероятность ее занятия другой частицей на величину β , то число способов, которыми N_i частиц можно разместить в M_i ячейках, составит

$$\begin{aligned} w_i &= M_i (M_i - \beta) (M_i - 2\beta) (M_i - 3\beta) \dots [M_i - (N_i - 1)\beta] = \\ &= \beta^{N_i} \left\{ \left(\frac{M_i}{\beta} \right) \left(\frac{M_i}{\beta} - 1 \right) \left(\frac{M_i}{\beta} - 2 \right) \dots \left[\frac{M_i}{\beta} - (N_i - 1) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Разделим и умножим это соотношение на $\left(\frac{M_i}{\beta} - N_i\right)!$. Тогда, очевидно, число перестановок окажется равным

$$\omega_i = \frac{\beta^{N_i} \left\{ \left(\frac{M_i}{\beta}\right) \left(\frac{M_i}{\beta} - 1\right) \left(\frac{M_i}{\beta} - 2\right) \dots 1 \right\}}{\left(\frac{M_i}{\beta} - N_i\right)!} = \frac{\beta^{N_i} \left(\frac{M_i}{\beta}\right)!}{\left(\frac{M_i}{\beta} - N_i\right)!}.$$

Вероятность того, что система, содержащая N частиц, будет иметь N_i частиц, распределенных подобным образом в одной энергетической группе, N_2 — в другой энергетической группе и т. д., можно выразить соотношением

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \prod_i \omega_i = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \prod_i \left[\frac{\beta^{N_i} \left(\frac{M_i}{\beta}\right)!}{\left(\frac{M_i}{\beta} - N_i\right)!} \right]$$

или

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \prod_i \left\{ \frac{\beta^{N_i} \Gamma \left[\left(\frac{M_i}{\beta} + 1\right) \right]}{\Gamma \left[\left(\frac{M_i}{\beta} - N_i + 1\right) \right]} \right\}.$$

Трем видам статистики соответствуют следующие значения β :

$\beta = 0$, статистика Максвелла — Больцмана;

$\beta = +1$, статистика Ферми — Дирака;

$\beta = -1$, статистика Бозе — Эйнштейна.

Таким образом, только в классической статистике вероятность занятия частицей ячейки фазового пространства не зависит от присутствия других частиц в этой ячейке.

ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Если химически чистый металл с тщательно очищенной поверхностью нагревают в вакууме до высокой температуры, он испускает электроны, которые при отсутствии других воздействий накапливаются около поверхности и создают электрическое поле, препятствующее их дальнейшему рассеянию. Если же электрическая цепь дополнена анодом, помещенным вблизи поверхности, то испускаемый нагретым металлом ток отрицательного электричества можно измерить. Опыт показывает, что ток насыщения зависит только от температуры и природы металла. При одинаковой температуре 2000°K отношение токов, эмиттируемых с единицы поверхности цезия и платины, составляет $6,6 \cdot 10^7$. Термоэлектронный эффект общеизвестен; он используется в радиолампах. Хотя в этой области имеется не так уж много точных данных, их оказалось достаточно для разъяснения механизма явления и подведения прочного теоретического фундамента [14]. Первоначальная теория Ричардсона, основанная на классических представлениях об электронах в металлах, претерпела некоторые изменения. Здесь будут даны два кратких вывода основного уравнения термоэлектронной эмиссии; один из них основан на рассмотрении электронного газа вне металла методом классической статистики, другой — на применении квантовой статистики к электронам внутри металла. Рассмотрение термоэлектронной эмиссии является, по существу, кинетической задачей, так как в данном случае имеют дело с системой, не находящейся в равновесии. По этой причине первый из методов логически менее обоснован, так как исходит из допущения, что электроны в вакууме находятся в истинном равновесии с электронами в металле. Химические потенциалы

электронов вне металла и внутри него выражаются соотношениями:

$$\mu \text{ (электроны в газе)} = -kT \ln \left[\frac{g(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] + u_{\text{газ}} \quad (32)$$

и

$$\mu \text{ (электроны в металле)} = \epsilon_0 + u_{\text{мет}}, \quad (24)$$

где $u_{\text{газ}}$ и $u_{\text{мет}}$ — величины потенциальной энергии электронов в газе и металле. Приравнявая химические потенциалы, получаем равновесную концентрацию электронов в газе

$$n = \frac{g(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} e^{-[(u_{\text{газ}} - u_{\text{мет}}) - \epsilon_0]/kT}. \quad (33)$$

Число электронов, попадающих из газовой фазы на единицу поверхности металла в секунду, равно $n\bar{w}$, где \bar{w} — средняя скорость движения в направлении, перпендикулярном поверхности. При равновесии это число равно числу электронов, покидающих единицу поверхности в секунду. Отсюда ток насыщения, эмиттируемый с единицы поверхности, составляет

$$i = n\bar{w}(-e).$$

подставляя классическое выражение

для \bar{w} [уравнение (43) гл. II] и используя уравнение (33) с $g = 2$, получаем

$$i = \frac{4\pi m_e (-e) (kT)^2}{h^3} e^{-(\epsilon_a - \epsilon_0)/kT}, \quad (34)$$

где

$$\epsilon_a = u_{\text{газ}} - u_{\text{мет}} \quad (35)$$

представляет собой разность потенциальных энергий электронов в обеих фазах (рис. 3).

Рассмотрим далее ту же задачу со стороны металла. Закон распределения [уравнение (19)] для электронов внутри металла в том случае, когда $\epsilon_i - \epsilon_0$ много больше kT , имеет вид

$$dN = \frac{4\pi V (2m_e)^{3/2}}{h^3} e^{-(\epsilon - \epsilon_0)/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (36)$$

Выразив энергию через импульсы с помощью уравнения

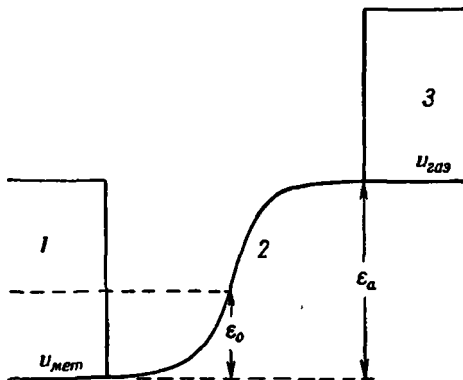
$$dp_x dp_y dp_z = 2\pi (2m_e)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon, \quad (\text{II}, 29)$$

Получим

$$dN = \frac{2V}{h^3} e^{-\left[\frac{1}{2m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \epsilon_0\right]/kT} dp_x dp_y dp_z.$$

Число электронов, имеющих составляющие импульсов в направлении z в пределах от p_z до $p_z + dp_z$ независимо от значений других составляющих, находится интегрированием по всем значениям p_x и p_y от $-\infty$ до $+\infty$. При этом получается много большее число

$$dN = \frac{2V}{h^3} (2\pi m_e kT) e^{-\left(\frac{p_z^2}{2m_e} - \epsilon_0\right)/kT} dp_z.$$



Р и с. 3. Схематическое изображение уровней энергии при термоэлектронной эмиссии.

1 — металл; 2 — поверхность раздела; 3 — газ.

Скорость движения электронов в направлении z равна $\omega = p_z/m_e$, а число электронов, ежесекундно пересекающих единицу поверхности, составляет $(dN/V)\omega$. Таким образом, число электронов с этими ограниченными значениями составляющей импульса, которые пересекают в единицу времени единицу поверхности в плоскости, лежащей перпендикулярно оси z , равно

$$dZ = \frac{dN}{V} \omega = \frac{dN}{V} \frac{p_z}{m_e} = \frac{4\pi kT}{h^3} e^{-\left(\frac{p_z^2}{2m_e} - \epsilon_0\right)/kT} p_z dp_z.$$

Общее число электронов, пересекающих единицу поверхности в секунду и обладающих составляющей кинетической энергии в направлении z , не меньшей ϵ_a , получается при интегрировании этого выражения от ϵ_a до бесконечности. Интегрирование приводит к выражению

$$Z = \frac{4\pi m_e (kT)^2}{h^3} e^{-(\epsilon_a - \epsilon_0)/kT}. \quad (37)$$

Теперь необходимо только допустить, что всякое столкновение электрона с внутренней поверхностью металла, происходящее с вышеуказан-

ной «силой», приводит к тому, что электрон вылетает из металла. Плотность тока равна $Z(-e)$; таким образом, мы приходим к выведенному ранее уравнению (34).

Разность энергий $\epsilon_a - \epsilon_0$ называется термоэлектронной работой выхода. Она равна с точностью до ошибок измерения фотоэлектрической работе выхода, соответствующей частоте фотоэлектрического порога (табл. 8). Комбинируя экспериментальное значение термоэлектронной работы выхода с энергией Ферми, можно, очевидно, найти ϵ_a , т. е. энергию активации, которая должна быть сообщена электрону, чтобы он мог выйти из металла. В то же время эта энергия представляет собой разность потенциальных энергий электрона в газовой фазе и в металле. Энергия Ферми для никеля, приведенная в табл. 8, получена в предположении, что каждый атом дает два свободных электрона. Это допущение требуется для согласования получающегося здесь значения ϵ_a со значением, найденным другим методом (368 ккал [15]).

САМОДИФФУЗИЯ

Если поверхность металла покрыта другим металлом, то по прошествии многих лет нанесенный металл обнаруживается в другом металле на значительной глубине от поверхности. Данный факт свидетельствует о том, что атомы одного металла могут проникать в другой металл, находящийся в твердом состоянии. Это явление диффузии в твердом состоянии было впервые исследовано Фарадеем. Однако здесь ради простоты будет рассмотрена не диффузия одного металла в другом, а диффузия атомов в чистом металле. Как впервые показал Хевеши для свинца, измерения такой диффузии возможны благодаря применению радиоактивных изотопов. Позже для этой же цели использовались искусственно полученные изотопы, такие, как Cu^{64} и Ag^{105} . Было найдено, что коэффициент самодиффузии быстро увеличивается с ростом температуры, приближенно следуя эмпирическому соотношению

$$D = D_0 e^{-E_A/RT}, \quad (38)$$

в котором E_A — энергия активации процесса диффузии (см. гл. XXII). В табл. 9 приведены некоторые экспериментальные данные, выбранные из обширного обзора [16]. Из этих данных видно, что главное влияние температуры определяется бoльцмановским множителем. В₁ то же время кон-

Таблица 9
Коэффициент самодиффузии в металле

Металл	$t, ^\circ\text{C}$	$D_0,$ см ² /сек	E_A	L_0	L_T	$\frac{E_A}{L_T}$
			ккал/г-атом			
Cu	750—950	11	57,2	81,6	78,3	0,70
Cu	830—1030	47	61,4	81,6	78,0	0,79
Ag	725—950	0,895	45,95	67,0	63,7	0,56
Au	721—966	0,02	54	92,2	88,9	0,57
Au	800—1020	0,16	53	92,2	88,7	0,60
Zn (II)	355—410	0,046	20,4	31,4	29,5	0,69
Zn (I)	340—410	2	31,0	31,4	29,5	1,05
Pb	220—285	6,6	27,9	50,5	48,6	0,57

станта D_0 может изменяться в 1000 раз. L_0 и L_T (пятый и шестой столбцы табл. 9) представляют собой скрытые теплоты сублимации при абсолютном нуле и при средней температуре опытов. Первые значения (т. е. L_0) взяты непосредственно из табл. 2, а вторые — рассчитаны из первых значений с помощью допущения, что разность теплоемкостей в твердом и парообразном состояниях имеет постоянное значение, равное $(3/2)R$ ккал/г-атом·град. В случае цинка опыты проведены с монокристаллом и относятся к самодиффузии в направлениях, параллельном (II) и перпендикулярном (I) главной оси гексагональной ячейки. Диффузия во втором направлении требует почти столько же энергии, что и сублимация (седьмой столбец); поэтому она представляет собой менее вероятный вид миграции атомов в твердом состоянии. В других случаях энергия атома (или иона), способного мигрировать, составляет около двух третей энергии, требующейся для испарения:

$$E_A/L_T \approx 2/3. \quad (39)$$

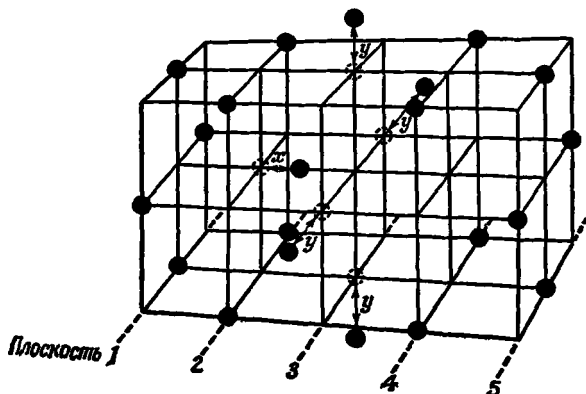
ЭНЕРГИЯ МИГРИРУЮЩЕГО АТОМА

Энергия, необходимая для осуществления перехода атома твердого тела из одного положения равновесия в другое, зависит от межатомных сил и расположения атомов. Для определения этой энергии необходимо сделать предположения относительно обоих упомянутых свойств. Допустим, что энергия взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии a , выражается уравнением Ми со значениями констант $m=6$ и $n=9$:

$$\varphi = \varphi_e \left[3 \left(\frac{a_e}{a} \right)^6 - 2 \left(\frac{a_e}{a} \right)^9 \right], \quad (40)$$

а влиянием частиц, расположенных на больших расстояниях, можно пренебречь. В качестве возможной модели при объяснении самодиффузии возьмем две соседние гранцентрированные ячейки, одна из которых полностью укомплектована, а в другой не хватает одной частицы (рис. 4). Рассмотрим теперь движение центральной частицы, находящейся в плоскости 2, в направлении увеличения x , последующее прохождение ее через плоскость 3 и, наконец, переход в новое положение равновесия в центре плоскости 4.

Будем считать, что во время этого движения атомы решетки остаются на своих местах, за исключением атомов, расположенных в средней (третьей) плоскости. Эти последние атомы предположительно смещаются на расстояние y в упомянутой плоскости, т. е. под прямым углом к направлению движения мигрирующего атома. В дальнейшем необходимо рассчитать энергию взаимодействия ψ движущегося атома с 20 другими атомами, расположенными по четыре



Р и с. 4. Механизм миграции атома в гранецентрированной кубической решетке.

в пяти рассматриваемых плоскостях. Обозначая расстояния между движущимся атомом и атомами в этих плоскостях соответственно через a_1, a_2, a_3, a_4 и a_5 , получаем выражение для полной энергии взаимодействия

$$\psi = \sum_{i=1}^5 \psi_i = 4 \sum_{i=1}^5 \varphi_e \left[3 \left(\frac{a_e}{a_i} \right)^6 - 2 \left(\frac{a_e}{a_i} \right)^9 \right]. \quad (41)$$

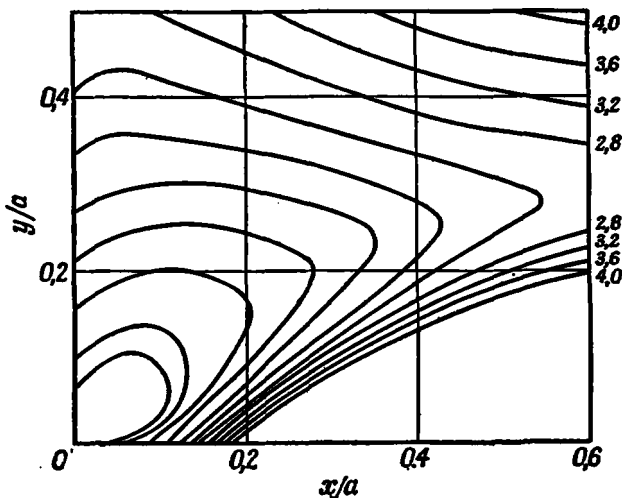
Взаимное расположение атомов такое, что

$$\begin{aligned} a_1 &= a \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{x}{a} \right)^2 \right]^{1/2}, \\ a_2 &= a \left[1 + \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right]^{1/2}, \\ a_3 &= a \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{x}{a} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{y}{a} \right)^2 \right]^{1/2}, \\ a_4 &= a \left[1 + \left(\sqrt{2} - \frac{x}{a} \right)^2 \right]^{1/2}, \\ a_5 &= a \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{3}{\sqrt{2}} - \frac{x}{a} \right)^2 \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Приращение энергии системы в результате смещения атомов равно $\psi - \psi^0$, где ψ^0 — энергия взаимодействия в несмещенной системе, т. е. когда x и y равны нулю. На рисунке 5 графически показана зависимость значений $(\psi - \psi^0)/D_e$ от обоих смещений, когда $a = a_e$. Следует напомнить, между прочим, что для принятой здесь модели с учетом сделанных приближений скрытая теплота возгонки кристалла равна $\lambda = -6\varphi_e = 6D_e$.

Рис. 5, по своему виду напоминающий географическую карту, позволяет сделать ряд интересных выводов. Для того чтобы атом, первоначально находившийся в середине левой ячейки, перешел в правую ячейку при условии, что другие атомы остаются на своих местах, необходимо преодоление энергетического барьера высотой в $91,63 D_e$. Это примерно в 15 раз превышает энергию сублимации. Как было показано, экспериментальное значение энер-

гии миграции для одноатомного твердого тела составляет величину на порядок меньшую. Однако эта энергия сильно зависит от малых смещений атомов в плоскости, пересекаемой мигрирующим атомом. Если, например, y/a равно всего 0,1, высота барьера снижается до $18,27 D_e$. Барьер наименьшей высоты равен $2,67 D_e$ и соответствует смещению $y/a=0,295$. Таким образом, движение атома в кристаллической системе не только облегчается, но и вообще становится возможным только при активном содействии соседних атомов. По характеру зависимости от энергии активации миграция атомов в конденсированных системах напоминает простые химические превращения и отличается от них главным образом тем, что обычно рвущиеся и образующиеся связи не являются ковалентными (исключение составляет алмаз).



Р и с. 5. Линии равной энергии, соответствующие прохождению атома через плоскость 3.

Наиболее важным результатом, полученным с помощью этих расчетов, является определение отношения y/a у седловины; оно равно 0,295. Таким образом, четыре атома, лежащие в плоскости, через которую проходит движущийся атом, отделены от него расстояниями $(a/\sqrt{2})+0,295a$. Это расстояние с точностью до 0,002 просто равно a . Поэтому наиболее легкий способ миграции соответствует состоянию, в котором движущийся атом проходит между раздвигаемыми четырьмя частицами на таком расстоянии от них, которое равно расстоянию между частицами в исходной системе. Следовательно, сложные структурные превращения в конденсированных системах могут происходить путем изменения числа и способа размещения молекул без изменения расстояний между ними. В данном примере можно приблизительно оценить $\psi_c - \psi^0$, если учесть, что атом в исходном состоянии окружен 12 другими атомами на расстоянии a , а в критически активированном состоянии его окружают 4 атома, находящиеся на том же самом расстоянии и 8 атомов на расстоянии $(3/2)^{1/2}a$. Таким образом, оказывается

$$\psi_c - \psi^0 = 3,4712D_e, \quad (42)$$

и поэтому

$$\frac{E_{\text{перех}}}{L} = 0,578, \quad (43)$$

что хорошо совпадает с опытными данными для серебра, золота и свинца (см. табл. 9).

КИНЕТИКА САМОДИФФУЗИИ В ОДНОАТОМНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Придерживаясь той же самой модели, в которой полностью занятые гранецентрированные ячейки примыкают к неукомплектованным ячейкам, можно, используя первый закон Фика, вывести простое выражение для коэффициента диффузии

$$\frac{dN}{dt} = -D\Omega \frac{dn}{dx}. \quad (I,28)$$

Площадь Ω грани (100) между двумя ячейками, выраженная через межатомное расстояние a , равна $2a^2$, а градиент концентрации составляет $1/4a^4$. Если ν — вероятность (отнесенная к секунде) перехода центрального атома из левой ячейки в правую, то коэффициент диффузии равен

$$D = 2a^2\nu. \quad (44)$$

В качестве ν можно принять произведение частоты колебания ν_0 атома в положении равновесия, равной, как показано в гл. VII,

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{3 \cdot 6 \cdot 9D_e}{\mu}} = \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{162D_e}{\mu}}, \quad (45)$$

и бoльцмановского множителя для двух квадратичных членов. В данном случае μ , т. е. приведенная масса, относится к одному атому. Таким образом, коэффициент диффузии равен

$$D = \frac{9a}{\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}} e^{-\epsilon/kT}, \quad (46)$$

или, так как в рассматриваемой модели $\lambda_0 = 6D_e$,

$$D = \frac{3a}{\pi} \sqrt{\frac{3\lambda_0}{m}} e^{-\epsilon/kT}. \quad (47)$$

Если бы для средней частоты было принято уравнение (51) гл. VII, результат оказался бы в $(4/3)^{1/2}$ раза больше. Можно отметить, между прочим, что частота, с которой атом колеблется в седловине, несколько больше ν_0 ; эта частота приближенно определяется соотношением

$$\nu_{\text{седл}} = \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{186D_e}{m}}. \quad (48)$$

После подстановки соответствующего значения для атомного объема V_m находим, что коэффициент самодиффузии равен

$$D = \frac{3 \cdot 2^{1/6}}{\pi} \left(\frac{V_m}{N_0}\right)^{1/3} \left(\frac{3L_0}{M}\right)^{1/3} e^{-E/RT}, \quad (49)$$

здесь L_0 , E и M относятся теперь к одному грамм-атому. Приближенно можем записать

$$D = 2,2 \cdot 10^{-8} V_m^{1/3} (L_0/M)^{1/3} e^{-E/RT}. \quad (50)$$

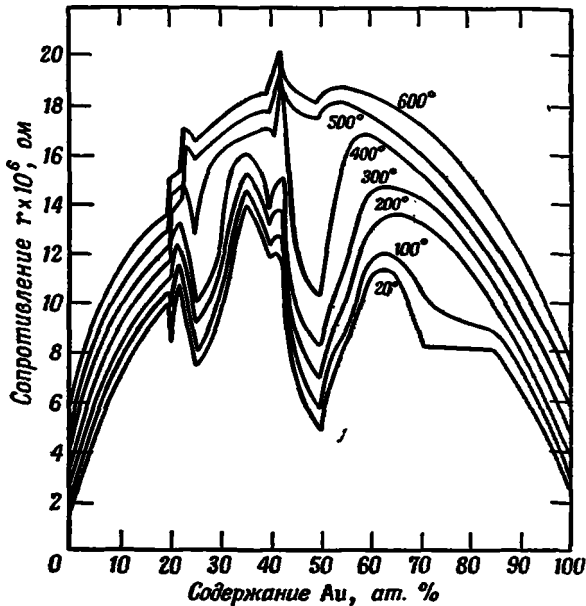
Значения E , рассчитанные по этому уравнению из опытных коэффициентов диффузии при одной температуре, равны (в килокалориях) 41,5 (Cu), 35,6 (Ag), 48,6 (Au) и 20,4 (Pb); они, во-первых, меньше значений E_A и, во-вторых, непосредственно с ними не сравнимы [эмпирическое уравнение (38)].

На основании изучения механизма миграции ионов в кристаллических и расплавленных солях [17], а также других данных, опубликованных в ряде работ [18], общее представление о структуре конденсированных систем весьма существенно изменилось, а именно возникла теория частичной неупорядоченности [19]. До того как перейти к изложению наиболее существенных

положений этой теории, познакомимся с лежащими в ее основе главными опытными данными, полученными при изучении кристаллических металлов и сплавов.

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ С ЗОЛОТОМ

При высоких температурах, близких к точкам плавления меди и золота (соответственно 1356 и 1337° К), можно приготовить гомогенные сплавы этих металлов любого желаемого состава. Фазовая диаграмма (гл. XXI) показывает, что эти металлы полностью смешиваются как в жидком, так и в твердом состояниях; она говорит о том, что в сплаве существует только одна твердая фаза. Однако при более низких температурах сплавы проявляют многие

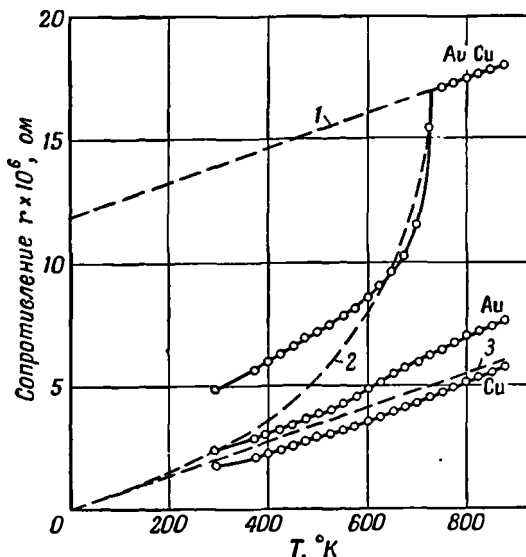


Р и с. 6. Изотермы удельного сопротивления системы золото — медь (по Н. С. Курнакову и Н. В. Агееву).

свойства, свидетельствующие о некоторых изменениях в твердой фазе. Рис. 6, на котором приведены результаты физико-химического изучения Н. С. Курнаковым и Н. В. Агеевым твердых растворов медь — золото [20], показывает изменение удельного сопротивления сплава при различных температурах в зависимости от состава. Когда соотношения чисел атомов Au : Cu равны 1 : 3 и 1 : 1, наблюдаются резко выраженные минимумы, особенно при низких температурах. Естественно объяснить это явление существованием соединений состава $AuCu_3$ и $AuCu$ и считать, что эквивалентные электропроводности этих соединений больше, чем металлов, не находящихся в соединении. Против такого объяснения нет обоснованных возражений, как нет возражений и против применения к твердым растворам гипотезы, предложенной Долезалемом для объяснения аномальных свойств бинарных жидких растворов. В данном случае необходимо рассмотреть следующие равновесия: $AuCu_3 \rightleftharpoons AuCu + Cu_2$, $AuCu \rightleftharpoons Au + Cu$ и $Cu_2 \rightleftharpoons 2Cu$. Современная интерпретация аномального хода кривой зависимости сопротивления от состава этих

сплавов существенно отличающаяся по форме, имеет в действительности много общего с объяснением Дюлезалека.

На рис. 7 показаны полученные Н. С. Курнаковым и Н. В. Агеевым опытные значения удельных сопротивлений чистой меди, чистого золота и сплава приблизительно эквимолекулярного состава ($\text{Au} : \text{Cu} = 1 : 1,009$) при различных температурах. Можно заметить, что удельное сопротивление сплава



Р и с. 7. Удельное электрическое сопротивление золота, меди и сплавов золота с медью при различных температурах. Сплошные кривые построены по экспериментальным данным Н. С. Курнакова и Н. В. Агеева, пунктирные линии — по теоретическим значениям, установленным Брэггом и Вильямсом, а также Борелдусом.

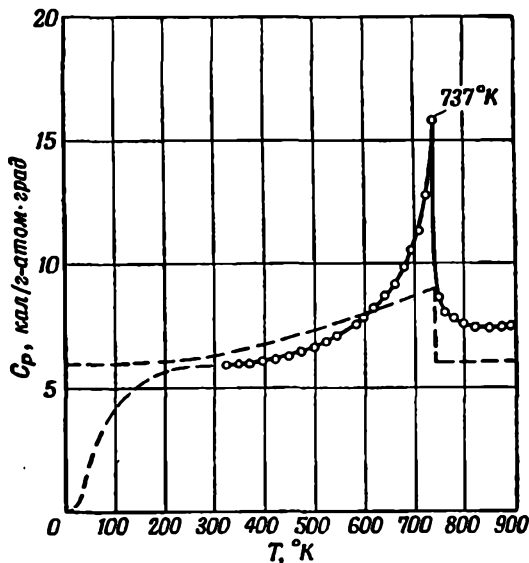
1 — полная неупорядоченность; 2 — частичная упорядоченность; 3 — полная упорядоченность.

при низких температурах более чем вдвое превышает сопротивления любого из чистых металлов. Возрастает оно с температурой также много быстрее до тех пор, пока при 725°K не прерывается плавный ход кривой.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ С ЦИНКОМ

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}-\text{Zn}$ [21] значительно сложнее диаграммы для системы $\text{Au}-\text{Cu}$. Она указывает на существование более чем одной твердой фазы. Однако здесь мы ограничимся рассмотрением латуни приблизительно эквимолекулярного состава, а именно ее экспериментальными значениями теплоемкости при различных температурах. Используемые Мозером [13] латунные цилиндры содержали 51,80 вес. % меди и 48,17 вес. % цинка. Большую часть примеси составлял, вероятно, свинец. Таким образом, атомное отношение меди к цинку равно $0,5252 : 0,4748$, а вес латуни, содержащей 1 г-атом металла, составляет 64,42 г. Теплоемкость, выраженную в оригинальной работе в калориях на грамм, следует, умножить на этот вес для получения атомной теплоемкости. Результаты, полученные методом охлаждения и имеющие точность до четвертого знака, показаны точками и сплош-

ными линиями на рис. 8. Из рисунка видно, что при повышении температуры C_p быстро увеличивается, пока при $737 \pm 1^\circ \text{K}$ не наступает резкий обрыв кривой, после чего она очень быстро падает. Нижняя пунктирная кривая построена по данным, рассчитанным в предположении, что C_p латуни при температуре ниже комнатной выражается средним арифметическим значением теплоемкостей, найденных для чистых металлов меди и цинка. Наибольшая опытная атомная теплоемкость латуни равна $15,82 \text{ кал/г-атом-град}$, но истинный максимум ввиду крутизны кривой может быть еще больше. Данные Мозера были независимо подтверждены Сайксом и Уилкинсоном [22]. При этом, хотя и имеет место хорошее общее согласие данных обеих серий наблюдений, судить о степени их близости невозможно, так как результаты этих английских авторов представлены почти полностью в форме графиков. Верхняя пунктирная кривая на рис. 8 будет рассмотрена ниже.



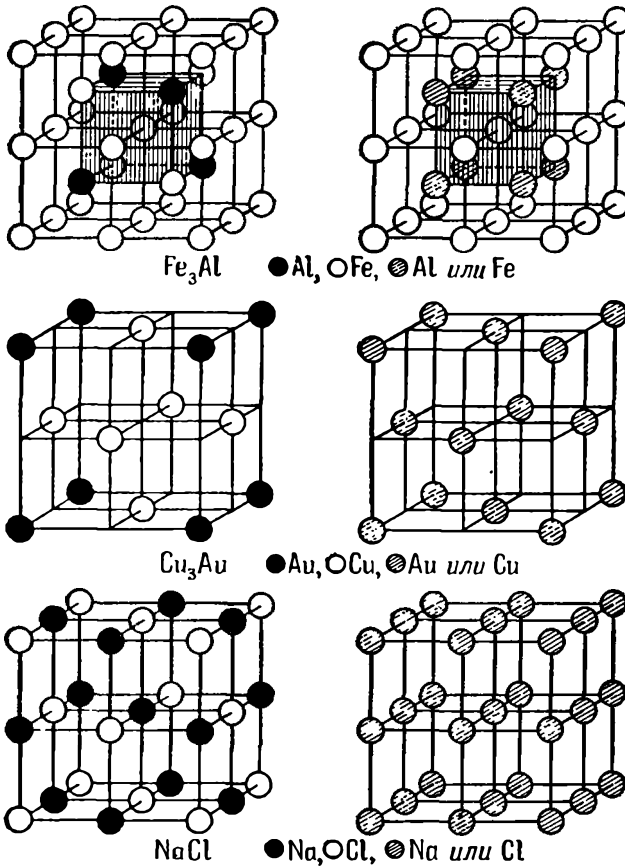
Р и с. 8. Атомная теплоемкость β -латуни при различных температурах.

Очень похожее явление наблюдается при превращении α -формы кварца, или тригонального кварца, в β -форму, или гексагональный кварц; в этом случае критическая температура равна 817°K , а максимальная теплоемкость $22,2 \text{ кал/моль-град}$.

НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Изложение этого вопроса целесообразно начать с цитаты из статьи Брэгга и Вильямса [23] о действии теплового перемешивания на распределение атомов в сплавах «Для объяснения наблюдаемых на опыте изменений удельного сопротивления Тамман в 1919 г. выдвинул гипотезу, согласно которой в сплавах, подвергшихся длительному отжигу, атомы сосредоточиваются в правильно расположенных точках. Существование такого сосредоточения в сплавах золото — медь было экспериментально установлено Йогансеном и Ливде (1925) методом рентгеноструктурного анализа. Например, в свежеприготовленном сплаве Cu_3Au анализ выявляет гранецентрированную кубическую структуру, подобную структурам чистого золота или меди, с атомами, случайно расположенными в узлах решетки. После отжига в течение нескольких дней при температуре 300°C в рентгенограммах появляются новые линии, указывающие на то, что атомы золота занимают теперь узлы простой кубической решетки, в то время как в целом структура фазы остается кубической гранецентрированной... Делингер и Граф (1903) назвали сверхструктурами (Überstrukturen) такие структуры, когда расположение атомов в фазе, рассматриваемой в целом, очень просто и симметрично, причем все точки геометрически равноценны, но когда атомы одного типа создают особую систему расположения и выделяются в структуру большего масштаба, совмещенную со структурой фазы».

Таким образом, рентгеноструктурный анализ подтвердил предположение Таммана. Обратимся снова к этому вопросу и сопоставим имеющиеся электрические, термические и кристаллографические данные. Рассмотрим постепенное нагревание кристаллического сплава состава A_xB_y от абсолютного нуля до температуры, превышающей критическую точку, при которой



Р и с. 9. Три примера упорядоченности и неупорядоченности в кубической решетке. (Слева — упорядоченное состояние, справа — неупорядоченное).

имеет место резко выраженная прерывность свойств. При очень низких температурах атомы обоих типов занимают правильно пространственно распределенные положения. Если бы, например, x и y были равны единице, то могла бы появиться решетка типа каменной соли. Если x много больше y , то состав соответствует разбавленному твердому раствору B в A . В этом случае на основании данных рентгеноструктурного анализа можно прийти к заключению, что относительно редкие атомы типа B равномерно размещаются в пространстве, образуя сверхрешетку больших размеров. При нагревании атомы обоих типов, поглощая энергию, начинают более интенсивно колебаться, т. е. переходят, согласно теории Эйнштейна, в состояния, характеризующиеся большими квантовыми числами, но остаются на своих местах, хотя и движутся более интенсивно. Если все атомы продолжают оставаться на своих местах и при дальнейшем повышении температуры, то достигается предельное значение теплоемкости, равное $3k$ на 1 атом. Это приблизительно соот-

ветствует состоянию, в котором находится большинство сплавов при комнатной температуре. При дальнейшем нагревании некоторая часть поглощенной энергии расходуется атомами в процессе изменения местоположения частиц и нарушения упорядоченности системы. При любой температуре должно поддерживаться динамическое равновесие, и только часть атомов оказывается способной к перемещению. Однако эта часть растет с повышением температуры, что приводит к увеличению теплоемкости подобно тому, как увеличивается теплоемкость при нагревании газообразного N_2O_4 . В последнем случае некоторая часть поглощенной энергии расходуется на увеличение внутренней энергии молекул, а другая — на увеличение степени диссоциации. Температура T_c , возможно, достигается тогда, когда атомный обмен в кристаллическом сплаве совершается легко, потому что средняя необходимая для этого энергия равна значению $2kT_c$, соответствующему равномерному распределению. После того как упорядоченность системы будет полностью нарушена, уже не потребуются на это затрачивать энергию и теплоемкость, естественно, уменьшится. При T_c исчезают все признаки упорядоченности и распределение атомов обоих типов становится случайным. Перед тем как математически сформулировать изложенные представления, обратимся к трем примерам, приведенным на рис. 9.

В верхней части рисунка показано кристаллическое строение Fe_3Al . Решетка построена по кубическому гранецентрированному типу с атомами алюминия внутри большой ячейки. Число атомов алюминия равно 4, именно они занимают центры маленьких ячеек через одну. Число атомов Fe внутри большой ячейки равно 12; оно получается следующим образом:

$$\begin{array}{cccccc}
 1 & + & 4 & + & 6 \times (1/2) & + & 12 \times (1/4) & + & 8 \times (1/8) \\
 \text{один атом в} & & \text{по одному} & & \text{по одному} & & \text{по одному} & & \text{по одному} \\
 \text{центре боль-} & & \text{в центрах} & & \text{в центрах} & & \text{в центре} & & \text{в каждом} \\
 \text{шой ячейки} & & \text{малых ячеек} & & \text{каждой грани} & & \text{каждого} & & \text{углу} \\
 & & \text{через одну} & & & & \text{ребра} & &
 \end{array}$$

При полной неупорядоченности невозможно сказать, где находится данный атом. В средней части рис. 9 показано строение Cu_3Au . Здесь решетка также имеет кубическую гранецентрированную структуру. В полностью упорядоченном состоянии атомы золота находятся в углах, а атомы меди — в центрах граней. Таким образом, число атомов золота внутри большой ячейки равно $8 \times (1/8) = 1$, а меди — $6 \times (1/2) = 3$. В нижней части рис. 9 показана решетка каменной соли в состояниях полного порядка и полной неупорядоченности. Если бы узлы через один были не заняты, или, как иногда говорят, были «заняты дырками», то опять появилась бы простая гранецентрированная структура, как в случае кристаллического аргона.

ТЕОРИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим кристаллическую решетку, содержащую N узлов, каждый из которых занят атомом, так что N равно также полному числу атомов. Пусть узлы делятся на две одинаковые группы, обозначаемые как узлы α и узлы β . Таким образом, число α -узлов равно $(1/2)N$; столько же имеется β -узлов. Пусть также имеется два типа (A и B) атомов, занимающих узлы. Если бы они присутствовали в равных количествах, причем все α -узлы были бы заняты атомами A , а все β -узлы — атомами B , то получилась бы решетка типа каменной соли. Однако развиваемая здесь теория не будет ограничена ни системами с равными концентрациями, ни исключительным расположением в узлах атомов одного рода. Пусть система содержит N_A атомов типа A и N_B атомов типа B . Так как все узлы заняты, то

$$N_A + N_B = N. \quad (51)$$

Обозначим атомную долю атомов типа A через x , так что

$$N_A = xN \quad (52)$$

и

$$N_B = (1 - x)N. \quad (53)$$

Обозначим через p вероятность того, что атом A находится в α -узле, так что

$$p = \frac{\text{Число атомов } A \text{ в } \alpha\text{-узлах}}{\text{Общее число атомов } A}. \quad (54)$$

Брэгг и Вильямс [23] дали следующее определение степени упорядоченности системы:

$$s = \frac{\text{фактическое значение } p \text{ минус значение } p \text{ для полной неупорядоченности}}{\text{значение } p \text{ для полной упорядоченности минус значение } p \text{ для полной неупорядоченности}}. \quad (55)$$

Значение p для полной упорядоченности принимается равным единице для всех составов, как и при $x = \frac{1}{2}$. Кроме того, учитывая, что числа узлов обоих типов равны, значение p , соответствующее полной неупорядоченности, равно $\frac{1}{2}$ независимо от числа атомов A в системе. Отсюда

$$s = \frac{p - 1/2}{1 - 1/2} = 2p - 1, \quad (56)$$

так что

$$p = \frac{1}{2}(1 + s), \quad (57)$$

и

$$1 - p = \frac{1}{2}(1 - s) \quad (58)$$

Когда система претерпевает изменение, связанное с переходом от полной упорядоченности к полной неупорядоченности, переменная s уменьшается от единицы до нуля. Задача состоит в установлении количественного соотношения между свойствами бинарной системы с этой новой переменной s .

Число атомов в α -узлах равно $N_A p = xN(\frac{1}{2})(1 + s)$. Число атомов A на β -узлах составляет $N_A(1 - p) = xN(\frac{1}{2})(1 - s)$. Сложение этих чисел дает, как и требуется, xN . Поскольку все узлы заняты, число атомов B в β -узлах равно полному числу β -узлов минус число атомов A в β -узлах, т. е. $(\frac{1}{2})N - (\frac{1}{2})xN(1 - s) = (\frac{1}{2})N[1 - x(1 - s)]$. Наконец, число атомов B в α -узлах составит $N_B - (\frac{1}{2})N[1 - x(1 - s)]$. Подводя итоги, получаем:

$$\left. \begin{aligned} \text{Число атомов } A \text{ в } \alpha\text{-узлах} &= (\frac{1}{2})N(1 + s)x, \\ \text{Число атомов } A \text{ в } \beta\text{-узлах} &= (\frac{1}{2})N(1 - s)x, \\ \text{Число атомов } B \text{ в } \beta\text{-узлах} &= (\frac{1}{2})N[1 - (1 - s)x], \\ \text{Число атомов } B \text{ в } \alpha\text{-узлах} &= (\frac{1}{2})N[1 - (1 + s)x]. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Как и требуется, сумма двух первых членов составляет Nx , а сумма двух последних — $N(1 - x)$. Так как $(\frac{1}{2})N$ представляет собой число узлов какого-либо типа, то вероятность нахождения данного атома в данном узле непосредственно получается путем деления вышеописанных четырех членов на $(\frac{1}{2})N$. Используя теперь эти члены, получим выражения для полной энергии взаимодействия атомов и для числа неразличимых способов, которыми они могут быть размещены в решетке.

Для получения полной энергии целесообразно пренебречь всеми энергетическими взаимодействиями атомов, кроме взаимодействий между соседними атомами, используя методику, уже примененную к более простой системе

гл. XVII). Допустим, что каждый узел окружен s узлами другого типа, подобно тому как в решетке каменной соли каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора — шестью ионами натрия. Пусть φ_{AA} , φ_{BB} и φ_{AB} представляют собой соответственно энергии взаимодействия пар атомов $A-A$, $B-B$ и $A-B$. Один атом A в α -узле окружен s узлами разновидности β ; вероятность того, что эти узлы будут заняты атомами A , равна $(1-s)x$, а вероятность занятия этих узлов атомами B составит $1-(1-s)x$. Отсюда энергия взаимодействия одного атома A в α -узле с его непосредственными соседями равна $c[(1-s)x\varphi_{AA} + c[1-(1-s)x]\varphi_{AB}]$. Но в α -узлах имеется $(\frac{1}{2})N(1+s)x$ атомов A , так что их полная энергия взаимодействия с остальной системой будет равна

$$\frac{1}{2} N(1+s)x \cdot c \{ (1-s)x\varphi_{AA} + [1-(1-s)x]\varphi_{AB} \}.$$

Тем же самым путем можно рассмотреть остальные три группы, приведенные выше, и затем сложить вместе все составляющие. Наконец, надлежит учесть, что при этом каждое взаимодействие учитывается дважды, а потому результат следует разделить на 2. Окончательно получается следующее выражение для полной потенциальной энергии системы или, точнее, для полной энергии взаимодействия всех соседних пар:

$$U = \frac{1}{2} Nc \{ (1-s^2)x^2\varphi_{AA} + 2x[1-x(1-s^2)]\varphi_{AB} + [(1-x)^2 - (sx)^2]\varphi_{BB} \}. \quad (60)$$

Когда система полностью неупорядочена, т. е. когда $s=0$, имеем соотношение

$$U(s=0) = \frac{1}{2} Nc [x^2\varphi_{AA} + 2x(1-x)\varphi_{AB} + (1-x)^2\varphi_{BB}], \quad (61)$$

которое аналогично уравнению ван-Лаара для потенциальной энергии жидкого раствора молекул одинакового размера, размещенных беспорядочно. Когда же система полностью упорядочена ($s=1$), получается

$$U(s=1) = \frac{1}{2} Nc [0 + 2x\varphi_{AB} + (1-2x)\varphi_{BB}]. \quad (62)$$

Рассмотрим эти три компоненты полной потенциальной энергии целиком упорядоченной системы. Первый член уравнения (62) показывает, что в этом случае взаимодействие типа $A-A$ отсутствует; это, естественно, следует из того, что все атомы A находятся в α -узлах и, следовательно, β -узлы не могут быть заняты ими. Второй член показывает, что для каждого из Nx атомов A число взаимодействий типа $A-B$ равно s . Вычитая это число, т. е. Nxs , из общего числа взаимодействий ближайших соседей в системе, равного $(\frac{1}{2})Nc$, получаем число взаимодействий $B-B$, равное $(\frac{1}{2})Nc(1-2x)$, т. е. равное последнему члену в уравнении (62). Для эквимольной системы ($x=\frac{1}{2}$) получается соотношение

$$U(s=1) = \frac{1}{2} Nc\varphi_{AB}, \quad (63)$$

показывающее наличие взаимодействий только неодинаковых атомов. Потенциальная энергия неупорядоченной системы по сравнению с энергией упорядоченной системы получается путем вычитания уравнения (62) из уравнения (60):

$$U(s) - U(s=1) = \frac{1}{2} Ncx^2(1-s^2)[\varphi_{AA} - 2\varphi_{AB} + \varphi_{BB}]. \quad (64)$$

Следуя методу, успешно применявшемуся в ранних исследованиях жидких растворов, можно следующим образом определить положительный энергетический член w :

$$w = \frac{c}{2} (\Phi_{AA} + \Phi_{BB} - 2\Phi_{AB}). \quad (65)$$

w равно энергии, поглощаемой системой, когда $c/2$ пар типа $A-A$ и $c/2$ пар $B-B$ образуются из c пар $A-B$ и, по предположению, не зависит ни от состава, ни от температуры системы. Отсюда дополнительная энергия, которой обладает система вследствие неупорядоченности ($s < 1$), равна

$$U(s) - U(s=1) = Nwx^2(1-s^2). \quad (66)$$

Таким образом, в частном случае эквимольной смеси избыток потенциальной энергии составит

$$U(s) - U(s=1) = \frac{1}{4} Nw(1-s^2). \quad (67)$$

Следующая часть задачи состоит в определении числа различных способов, которыми $(1/2)N$ узлов α -типа могут быть заняты атомами обоих типов, и соответствующего числа способов, которыми $(1/2)N$ узлов β -типа могут быть одновременно заняты также атомами обоих типов. Выражая эти числа через N , x и s , имеем

$$W = \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{\left[\frac{1}{2}N(1+s)x\right]! \left\{\frac{1}{2}N[1-(1+s)x]\right\}!} \times \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{\left[\frac{1}{2}N(1-s)x\right]! \left\{\frac{1}{2}N[1-(1-s)x]\right\}!}$$

После применения к этому выражению формулы Стирлинга выясняется, что восемь коэффициентов при $\ln(N/2)$ сокращаются, в результате чего остается

$$\ln W = -\frac{1}{2}N \{ (1+s)x \ln[(1+s)x] + [1-(1+s)x] \ln[1-(1+s)x] - \\ + (1-s)x \ln[(1-s)x] + [1-(1-s)x] \ln[1-(1-s)x] \}. \quad (68)$$

Для полностью упорядоченной эквимольной системы $\ln W$, так же как и добавочная энергия, равен нулю, а само W равно единице. Таким образом, большую сумму по состояниям системы можно представить как произведение сумм по состояниям, с одной стороны, системы полностью упорядоченной, а с другой — неупорядоченной. Здесь будет идти речь только о второй компоненте. Она равна

$$F = We^{-[U(s) - U(s=1)]/kT}. \quad (69)$$

Добавочная свободная энергия, являющаяся следствием неупорядоченности, согласно обычному соотношению равна

$$A = -kT \ln F = -kT \ln W + Nwx^2(1-s^2). \quad (70)$$

Следовательно, свободная энергия является функцией не только числа молекул N , температуры T , состава (представленного x) и объема (он подразумевается, поскольку речь идет о постоянстве числа узлов), но так же и от степени упорядоченности s . В равновесном состоянии система обладает минимальным значением свободной энергии в отношении всех предполагаемых изменений $\{s$. Таким образом, физически важны только значения W и A , задаваемые условием равновесия

$$\left(\frac{dA}{ds}\right)_{N, T, V, x} = 0. \quad (71)$$

Выражение, отвечающее состоянию равновесия, можно получить путем дифференцирования уравнения (70) и приравнивания результата нулю:

$$\ln \left\{ \frac{(1+s) [1-(1-s)x]}{(1-s) [1-(1+s)x]} \right\} = \frac{4xws}{kT},$$

или

$$\frac{(1+s) [1-(1-s)x]}{(1-s) [1-(1+s)x]} = e^{4xws/kT}. \quad (72)$$

Эквимольная система опять оказывается простейшей из всех рассматриваемых систем. Когда $x = 1/2$, то

$$\left(\frac{1+s}{1-s} \right)^2 = e^{4xws/kT} = e^{2ws/kT},$$

или

$$\frac{1+s}{1-s} = e^{ws/kT}.$$

Следовательно,

$$s = \frac{e^{ws/kT} - 1}{e^{ws/kT} + 1} = \frac{e^{ws/2kT} - e^{-ws/2kT}}{e^{ws/2kT} + e^{-ws/2kT}} = \text{th}(ws/2kT). \quad (73)$$

Для получения общего выражения для s систем других составов можно преобразовать уравнение (72) в квадратное относительно s и получить решение

$$s = \frac{\text{cth}(2xws/kT) \pm [\text{cth}^2(2xws/kT) - 4x(1-x)]^{1/2}}{2x}. \quad (74)$$

Когда x равно $1/2$, получаем

$$\begin{aligned} s &= \text{cth}(ws/kT) \pm [\text{cth}^2(ws/kT) - 1]^{1/2} = \\ &= \text{cth}(ws/kT) \pm \text{cosech}(ws/kT) = \frac{\text{ch}(ws/kT) \pm 1}{\text{sh}(ws/kT)}. \end{aligned}$$

По физическому смыслу допустим только отрицательный знак. Отсюда, как установлено ранее,

$$s = \frac{\text{ch}(ws/kT) - 1}{\text{sh}(ws/kT)} = \text{th}(ws/2kT). \quad (73)$$

Это и есть решение задачи о неупорядоченности в эквимольной бинарной системе в форме, полученной Горским [24], а также Брэггом и Вильямсом [23]. Тот же метод можно было бы применить и к более сложным системам, но ими мы заниматься не будем.

Чтобы определить характер зависимости степени упорядоченности от температуры, положим

$$w = 2kT_c,$$

так что

$$s = \text{th} \left[\left(\frac{T_c}{T} \right) s \right]. \quad (75)$$

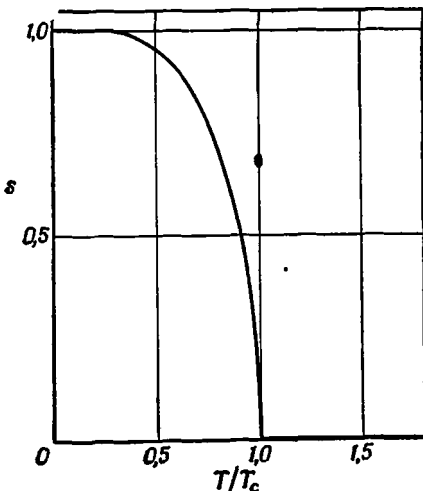
Это уравнение можно легко решить следующим образом. Придадим s вполне определенное значение, скажем 0,6. Тогда, согласно уравнению, $\text{th}(0,6T_c/T)$ должен быть равен 0,6. По таблицам гиперболических тангенсов находим, что $0,6 T_c/T$ равно 0,693195; откуда $T_c/T = 1,15521$, или $T/T_c = 0,86564$. Некоторые полученные этим путем значения приведены в табл. 10, а также представлены графически на рис. 10, из которого видно, что степень упорядоченности s равна единице при низких температурах и с повышением температуры уменьшается. При температуре, равной половине T_c , степень упорядоченности все

еще равна 0,955, т. е., начиная от абсолютного нуля до $T = (\frac{1}{2})T_c$, неупорядоченность возрастает всего на 4,5%. За пределами этой области s быстро падает

Таблица 10
Зависимость между степенью упорядоченности s и приведенной температурой T/T_c

T/T_c	s	$1-s^2$	$\frac{d(1-s^2)}{d(T/T_c)}$
0	0	0	0
0,2	0,9999	0,0002	0,020
0,3	0,998	0,0041	0,146
0,4	0,983	0,0335	0,385
0,5	0,955	0,0880	0,720
0,6	0,908	0,1755	1,133
0,7	0,829	0,3126	1,555
0,8	0,705	0,5029	2,019
0,9	0,522	0,7274	2,487
0,95	0,374	0,8601	2,733
0,975	0,260	0,9324	2,867
0,99	0,155	0,9786	2,946
1	0	1	3,000
>1	0	1	0

с ростом температуры, становясь равным нулю при $T=T_c$. Важно заметить: из этого уравнения следует, что s равно нулю также и для всех температур выше T_c .



Р и с. 10. Степень упорядоченности s как функция приведенной температуры.

когда $s=1$, а r_0 — удельное сопротивление сплава в состоянии полной неупорядоченности, т. е. когда $s=0$, то можно с известным основанием ожидать, что удельное сопротивление сплава в состоянии частичной упорядоченности

Физически это просто означает невозможность большей неупорядоченности, чем полная неупорядоченность, достигаемая при T_c . Иными словами, если при некоторой высокой температуре достигнута полная неупорядоченность, то при еще более высоких температурах она сохраняется. Все своеобразные свойства систем (мы описали только некоторые из этих свойств), испытывающих постепенный переход от состояния упорядоченности к состоянию неупорядоченности, оказываются пропорциональными s или простой функции s , такой, как $(1-s^2)$. Приводимая в этом разделе табл. 10 будет использована при расчетах.

НЕКОТОРЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

а) Удельное сопротивление. Если r_1 обозначает удельное сопротивление сплава в состоянии полной упорядоченности,

когда $s=1$, а r_0 — удельное сопротивление сплава в состоянии полной неупорядоченности, т. е. когда $s=0$, то можно с известным основанием ожидать, что удельное сопротивление сплава в состоянии частичной упорядоченности

s определится по правилу аддитивности

$$r = sr_1 + (1 - s)r_0.$$

Применим это уравнение к случаю β -латуни при различных температурах, используя для нахождения соответствующих значений s табл. 10. Из экспериментальных значений средних сопротивлений чистых металлов при низких температурах и соответственно из значений сопротивлений сплава при высоких температурах в качестве первого приближения найдено

$$r_1 \cdot 10^6 \text{ ом} = 7 \cdot 10^{-3} T,$$

$$r_0 \cdot 10^6 \text{ ом} = 12 + 7 \cdot 10^{-3} T.$$

Первый член в уравнении для r_0 представляет собой экстраполированную величину и дает гипотетическое удельное сопротивление сплава при абсолютном нуле, если при охлаждении от температуры, превышающей T_c , до нуля он сохраняет состояние полной неупорядоченности. Комбинируя все три уравнения, получаем следующее выражение для зависимости удельного сопротивления от температуры:

$$r \cdot 10^6 \text{ ом} = 7 \cdot 10^{-3} T + 12(1 - s). \quad (76)$$

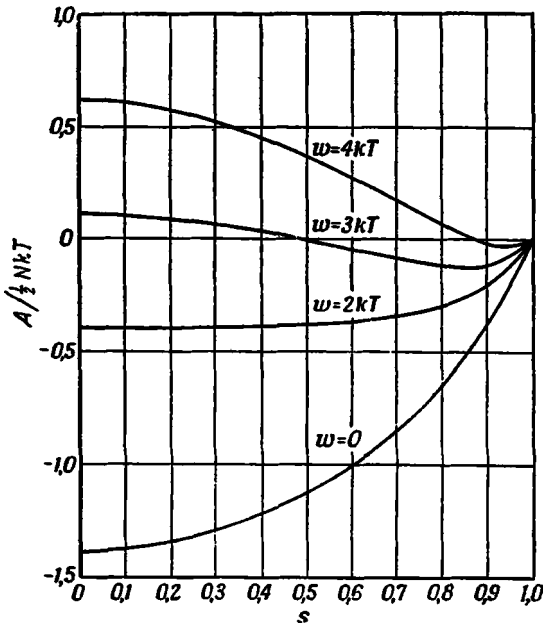
Как можно видеть из рис. 7, это уравнение описывает экспериментальные данные во всех отношениях, за исключением того, что измеренное сопротивление в отличие от вычисленного нигде не равно сопротивлению какого-либо из чистых металлов. Крутая пунктирная линия на этом рисунке построена по данным, полученным независимо и почти одновременно Брэггом и Вильямсом [23] и Бореллпусом [25]. Они считали поведение сплава при низких температурах аномальным. Для объяснения предполагаемой аномалии Брэгг и Вильямс допустили, что сплав в процессе охлаждения сначала приходит в некоторое метастабильное состояние, из которого он медленно переходит к истинному равновесию. Они вывели также правдоподобные выражения для константы первого порядка, которая, по их предположению, определяет скорость такого превращения. Хотя изложенная интерпретация не представлялась в то время неправдоподобной, теперь есть все основания утверждать, что трудная задача определения удельного сопротивления сплава из сопротивлений его компонентов не обязательно должна быть связана с неупорядоченностью системы. При 0°C эквивалентные электропроводности чистого золота, чистой меди и их сплава составляют при умножении на 10^{-6} соответственно 4,547; 4,554 и 1,79. Если рассматривать все три системы построенными из пар атомов, то ясно что пары $\text{Au}-\text{Au}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}$ одинаково хорошо проводят электричество, а пара $\text{Au}-\text{Cu}$ — много хуже. Атомные пары металлов, такие, как Na_2 , NaK и Hg_2 найдены спектроскопически в газовой фазе и, несомненно, присутствуют в различных пропорциях в кристаллах. Относительно высокое удельное сопротивление сплава можно объяснить наличием химического равновесия между различными парами атомов или другим путем, пересмотрев метод, применявшийся до сих пор для определения числа электронов в металле.

б) *Свободная энергия.* Из уравнений (68), (70) и (72) можно определить свободную энергию эквимолярной ($x = \frac{1}{2}$) бинарной смеси со степенью упорядоченности s :

$$A = \frac{1}{2} NkT [(1 + s) \ln(1 + s) + (1 - s) \ln(1 - s) - 2 \ln 2] + \frac{1}{4} Nw(1 - s^2). \quad (77)$$

При этом за состояние со свободной энергией, равной нулю, принята полностью упорядоченная система ($s=1$). Это уравнение представлено графически для различных значений w/kT на рис. 11. Две нижние кривые на этом

рисунке показывают, что $A/\frac{1}{2}NkT$ с увеличением степени упорядоченности системы непрерывно возрастает, начиная от значения $-1,3864$ при $w=0$ и от $-0,3864$, когда $w=2kT$. Верхние кривые более интересны. Так, например,



Р и с. 11. Зависимость свободной энергии от степени упорядоченности.

при превращении полностью упорядоченной системы в полностью неупорядоченную, составляет

$$\Delta A = A_{s=0} - A_{s=1} = -NkT \ln 2 + \frac{1}{4} Nw. \quad (78)$$

В том случае, когда система становится неупорядоченной только наполовину, изменение свободной энергии равно

$$\Delta A = A_{s=1/2} - A_{s=1} = -\frac{9}{16} NkT + \frac{3}{16} Nw. \quad (79)$$

Как видно из этого уравнения, ΔA может равняться нулю, если только $w=3kT$ (см. рис. 11). Для эквимольных, почти полностью неупорядоченных систем (т. е. когда s мало по сравнению с единицей) находим

$$A_s - A_{s=1} = \frac{1}{2} NkT (s^2 + \frac{1}{6} s^4 + \frac{1}{15} s^6 + \dots - 2 \ln 2) + \frac{1}{4} Nw(1-s^2) \quad (80)$$

и

$$A_s = A_{s=0} = \frac{1}{2} NkT (s^2 + \frac{1}{6} s^4 + \frac{1}{15} s^6 + \dots) - \frac{1}{4} Nws^2. \quad (81)$$

Более полно значения свободной энергии слегка неупорядоченных систем рассмотрены в работе Борелиуса [25].

в) *Энтропия*. С эффектом неупорядоченности связано следующее значение энтропии:

$$S = - \left(\frac{dA}{dT} \right)_{V, N} = - \frac{1}{2} Nk [(1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s) - 2 \ln 2].$$

когда $w=3kT$, свободная энергия уменьшается с увеличением степени упорядоченности, становится равной нулю при $s=0,5$, после чего опять уменьшается, проходит через минимум при $s=0,86$ и потом увеличивается до нуля. Точки пересечения этих и аналогичных кривых с осью x имеют физически важное значение. Они показывают, что система из N атомов, обладающая при температуре T определенной свободной энергией A , может существовать в двух устойчивых состояниях, которые в данном примере соответствуют значениям s , равным $1/2$ и 1 . Это как раз совпадает с условием физического равновесия между двумя фазами чистого вещества. В гл. XVI это представление о фазовых переходах встретится еще раз. Здесь же следует заметить, что наибольшее приращение свободной энергии при постоянной температуре, соответствующее превращению полностью упорядоченной системы в полностью неупорядоченную, составляет

При дифференцировании было сделано допущение о независимости степени упорядоченности s от температуры. Максимальный прирост энтропии, соответствующий переходу эквимолярной бинарной системы от полной упорядоченности к полной неупорядоченности, равен

$$\Delta S = S_{s=0} - S_{s=1} = Nk \ln 2. \quad (82)$$

В бинарной системе, содержащей по 1 z -атом каждого компонента, $\frac{1}{2}N = N_0$ и поэтому

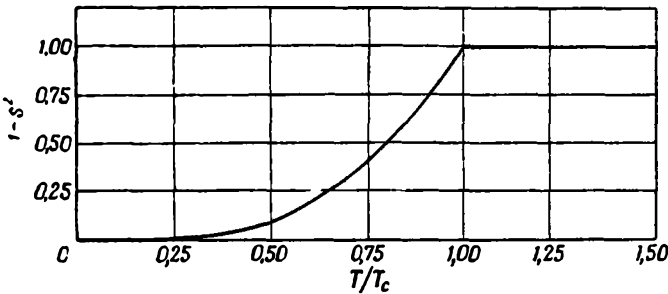
$$\Delta S = S_{s=0} - S_{s=1} = 2N_0k \ln 2 = 2R \ln 2 = R \ln 4 = R \cdot 1,387. \quad (83)$$

Это выражение также будет использовано при рассмотрении фазовых равновесий.

г) *Полная энергия.* Термин «полная энергия» обозначает в данном случае только составляющую энергии, связанную с проявлением эффекта неупорядоченности. Используя уравнение Гиббса — Гельмгольца, получаем при $x = \frac{1}{2}$

$$E = A - T \left(\frac{dA}{dT} \right)_{v, N} = \frac{1}{4} Nw (1 - s^2). \quad (84)$$

Таким образом, изменение энергии при переходе полностью упорядоченной системы в состояние, характеризующее степень упорядоченности s ,



Р и с. 12. Энергия, соответствующая эффекту неупорядоченности, как функция приведенной температуры T/T_c .

Ордината соответствует $E / \frac{1}{4} Nw$.

совпадает с приростом потенциальной энергии, связанным с таким же переходом при постоянной температуре [уравнение (66)]. Этот вывод верен только в том случае, если вид и интенсивность движений атомов одинаковы как в упорядоченном, так и в частично упорядоченном состояниях, а это неправдоподобно. Например, в упорядоченном состоянии системы атомы, по всей вероятности, совершают простые гармонические колебания около средних положений в обычных узлах, тогда как в частично упорядоченных состояниях атомы или колеблются ангармонически, будучи смещенными, или затрудненно перемещаются с одного места на другое. Из значений $(1 - s^2)$, приведенных в табл. 10, видно, что с повышением температуры энергия увеличивается (рис. 12).

д) *Теплоемкость.* Речь опять пойдет только о составляющей полной теплоемкости, обязанной своим происхождением эффекту неупорядоченности. Из уравнения (84) видно, что теплоемкость, рассчитанная на один атом эквимолярного сплава, равна

$$\frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dT} \right)_{v} = \frac{1}{4} w \left[\frac{d(1 - s^2)}{dT} \right]_{v} = \frac{1}{2} kT_c \left[\frac{d(1 - s^2)}{dT} \right]_{v} = \frac{k}{2} \left[\frac{d(1 - s^2)}{d(T/T_c)} \right]_{v}. \quad (85)$$

Значения производной приведены в табл. 10. Для одного грамм-атома сплава получается

$$C_V = \frac{1}{2} R \left[\frac{d(1-s^2)}{d(T/T_c)} \right]_V. \quad (86)$$

Таким образом, теплоемкость, обусловленная нарушением упорядоченности возрастает от нуля при абсолютном нуле до резкого максимума, равного $(3/2)R$ при критической температуре, и после этого опять быстро падает до нуля. На рис. 8 верхней пунктирной кривой показаны рассчитанные таким образом значения, суммированные со значением теплоемкости по Дюлонгу и Пти ($3R$). Как видно из рисунка, теоретическая кривая имеет правильную форму, но найденный на опыте максимум лежит выше, чем это следует из теории. Точные измерения коэффициентов расширения и сжатия указывают, что различие больше того, которое можно было бы приписать разнице между C_P и C_V . Этот существенный недостаток раннего варианта теории неупорядоченности имеет место и в ее позднейших более разработанных формах [26].

Аналитическое выражение для теплоемкости можно получить, исходя из уравнений (84) и (73), следующим образом. Берем известное соотношение

$$E = \frac{1}{4} Nw (1 - s^2) = \frac{1}{4} Nw [1 - \text{th}^2(ws/2kT)] = \frac{1}{4} Nw \text{sech}^2(ws/2kT).$$

Дифференцируя его по температуре, получаем

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dT} &= \frac{1}{2} Nw \frac{\text{th}(ws/2kT)}{\text{ch}^2(ws/2kT)} \left(\frac{ws}{2kT^2} - \frac{w}{2kT} \frac{ds}{dT} \right) = \\ &= \frac{1}{2} Nws \text{sech}^2(ws/2kT) \left(\frac{ws}{2kT^2} - \frac{w}{2kT} \frac{ds}{dT} \right) = \\ &= Nk \left(\frac{ws}{2kT} \right)^2 (1 - s^2) \left(1 - \frac{T}{s} \frac{ds}{dT} \right). \end{aligned} \quad (87)$$

Для определения производной в последних скобках исходим из уравнения

$$s = \text{th}(ws/2kT) \quad (73)$$

и, дифференцируя его по температуре, получаем

$$\frac{ds}{dT} = \frac{\text{ch}^2(ws/2kT) - \text{sh}^2(ws/2kT)}{\text{ch}^2(ws/2kT)} \left(-\frac{ws}{2kT^2} + \frac{w}{2kT} \frac{ds}{dT} \right).$$

Так как $\text{ch}^2 y - \text{sh}^2 y = 1$, а $\text{ch}^2 y = 1/\text{sech}^2 y = 1/(1 - \text{th}^2 y)$, имеем

$$\frac{ds}{dT} = \frac{(ws/2kT^2)}{(w/2kT) - [1 - \text{th}^2(ws/2kT)]^{-1}}. \quad (88)$$

Подставляя производную в уравнение (87) и группируя члены для приведения в соответствие с данными табл. 10, находим, что

$$\frac{dE}{dT} = Nk \frac{s^2 (1 - s^2)}{(T/T_c)^2 [1 - (T_c/T)(1 - s^2)]^2}. \quad (89)$$

Отношение $(1/Nk)(dE/dT)_V$, равное нулю при абсолютном нуле, увеличивается до резкого максимума, равного $3/2$ при $T = T_c$ и $s = 0$, после чего вновь падает до нуля и остается равным нулю.

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Даже первоначальное ознакомление с металлами или с явлениями неупорядоченности структур не было бы полным без некоторых сведений о магне-

тизме. Здесь будет кратко обсужден вопрос о парамагнетизме некоторых простых систем и дано элементарное объяснение ферромагнетизма.

Потенциальная энергия отдельно взятого магнита с магнитным моментом M , расположенного под углом θ к направлению однородного магнитного поля силой H , равна

$$u = -MH \cos \theta. \quad (90)$$

Полная магнитная энергия системы, состоящей из N таких магнитов при столь малой концентрации, что они не действуют друг на друга, составит

$$E_{\text{маг}} = -NMH \left[\text{cth} \left(\frac{MH}{kT} \right) - \left(\frac{kT}{MH} \right) \right], \quad (91)$$

причем выражение в квадратных скобках представляет собой функцию Ланжевена, выведенную в гл. VIII. Когда y мало, функция Ланжевена равна приблизительно $(1/3)y$; отсюда в обычно используемых слабых магнитных полях

$$E_{\text{маг}} = -\frac{1}{3}NM^2H^2/kT. \quad (92)$$

Если добавить к этой ориентационной составляющей магнитной энергии составляющую индукционную, равную $-N\kappa_0H^2$, где κ_0 — статическая восприимчивость, получим

$$E_{\text{маг}} = -N \left(\kappa_0 + \frac{1}{3} \frac{M^2}{kT} \right) H^2 = -N\kappa H^2. \quad (93)$$

Здесь через κ обозначена полная магнитная восприимчивость:

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{1}{3} \frac{M^2}{kT}. \quad (94)$$

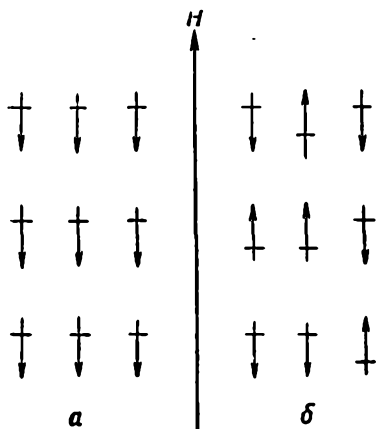
Все эти соотношения аналогичны соотношениям, выведенным для соответствующих электрических систем, где вместо магнитного поля H , магнитного момента M и парамагнитной восприимчивости κ рассматривались электрическое поле E , электрический момент μ и поляризуемость α . Полученные соотношения применимы к данным о парамагнетизме окиси азота NO, кислорода O_2 в газовой фазе при низком давлении и к катионам редких земель и переходных элементов в разведенных растворах. В обоих случаях парамагнетизм обязан своим происхождением электронам незаполненных слоев, а опытные значения магнитных моментов оказались того же порядка, что и магнетон Бора, с которым их можно количественно связать через спиновые квантовые числа электронов [27]. Из уравнения Ланжевена видно, что предельное значение магнитной энергии E_0 , достигаемое в очень сильных полях, равно $-NMH$, так как, если y велико, $\text{cth } y$ стремится к единице, а $1/y$ — к нулю. Но магнитная энергия пропорциональна намагниченности I , так что

$$\frac{E}{E_0} = \frac{I}{I_0} = \text{cth} \left(\frac{MH}{kT} \right) - \left(\frac{kT}{MH} \right). \quad (95)$$

Здесь I_0 выражает наибольшую возможную намагниченность.

Железо, кобальт и никель, являющиеся главными ферромагнитными элементами, отличаются от всех остальных веществ легкостью, с которой они сильно намагничиваются даже слабыми внешними полями, и медленностью, с которой они при обычных температурах теряют приобретенную таким образом высокую интенсивность намагниченности. Кроме того, интенсивность намагничивания не возрастает линейно с увеличением силы внешнего поля; процесс намагничивания необратим. При постепенном ослаблении внешнего поля обратный ход кривой $I-H$ не совпадает с первоначальным, образуя хорошо известную петлю гистерезиса, вследствие которой часть магнитной

энергии необратимо превращается в тепло. При полном снятии внешнего поля кусок металла сохраняет намагниченность высокой интенсивности, т. е., попросту говоря, становится постоянным магнитом. Этот процесс не происходит выше некоторой температуры, носящей название точки Кюри и имеющей вполне определенное значение для каждого металла. По аналогии с критической температурой для систем пар — жидкость можно определить точку Кюри как температуру, выше которой металл не может быть превращен в постоянный магнит. К этим сведениям следует добавить тот важный факт, что намагниченный брусок, будучи разрезанным пополам, становится двумя магнитами; процесс можно немедленно продолжить вплоть до получения магнитов атомных или, точнее, электронных размеров.



Если каждый атом в куске железа, кобальта или никеля представляет собой миниатюрный магнит, то это значит, что каждый атом находится в сложном магнитном поле, производимом всеми остальными атомными магнетиками кристалла, а в особенности ближайшими соседями. Расчет силы результирующего внутреннего магнитного поля элементарных магнитов представляет собой задачу неимоверной трудности. Мы заинтересованы, однако, лишь в среднем значении силы, причем представляется обоснованным предположение, что сила внутреннего поля пропорциональна интенсивности намагниченности I . Обозначив константу пропорциональности через K , запишем силу внутреннего магнитного поля в виде KI . Если H_e выражает силу поля, наложенного извне, то полное магнитное поле равно

$$H = H_e + KI.$$

Подставив полученное выражение в уравнение Ланжевена (95), найдем

$$\frac{I}{I_0} = \text{cth} \left[\frac{M(H_e + KI)}{kT} \right] - \left[\frac{kT}{M(H_e + KI)} \right]. \quad (96)$$

Как оказалось, эта развитая Вейссом [28] классическая теория находится в почти полном согласии с опытными данными. Оставалось объяснить очень большие опытные значения K . Решение задачи получено на основе квантовой теории Гейзенбергом [29] в виде, слишком сложном для изложения в этой книге. Основное положение состоит в том, что ферромагнетизм железа, кобальта и никеля, подобно парамагнетизму катионов редких земель, возникает вследствие взаимодействия между спинами электронов в незаполненном слое (d -электроны, табл. 16, гл. V) и не связан с орбитальным движением электронов. Потенциальную энергию какого-либо ферромагнитного вещества можно в принципе найти путем суммирования всех спиновых взаимодействий электронов в незаполненном слое. Здесь будет дан только весьма элементарный очерк теории [30].

На рис. 13 представлена простейшая модель ферромагнитного вещества, допускающая только две ориентации элементарных магнитов — в направлении внешнего поля и в противоположном ему. Никакие другие ориентации моделью не допускаются. Пусть система содержит всего N атомов, причем N_e из них образуют поля, совпадающие по направлению с внешним полем, т. е.

их положительные полюса обращены кверху. Потенциальная энергия каждого магнетика во внешнем поле равна, очевидно, $-MH$, где M — магнитный момент. Аналогично имеется N_- элементарных магнитов, ориентированных противоположно направлению приложенного поля. Потенциальная энергия каждого из них во внешнем поле составит $+MH$. Таким образом, полная магнитная энергия магнетиков, возникающая вследствие их взаимодействия с внешним полем, равна $-MH(N_+ - N_-)$. Найдем магнитную энергию взаимодействия всех возможных пар N элементарных магнитов, где

$$N = N_+ + N_- \quad (97)$$

Решая эту задачу, ограничимся учетом взаимодействий ближайших соседних элементарных магнитов. Взаимодействия равны: φ_{+-} — для пары магнитов, лежащих в направлении поля, φ_{--} — для пары, лежащей против направления поля, и φ_{-+} — для пары, в которой магниты направлены в противоположные стороны. Допустим, что направления, принимаемые магнетиками, распределены по закону случая и вероятность иметь соседа, направленного положительно, равна доле магнитов от общего их числа, лежащих в этом направлении. Тогда полная потенциальная энергия системы, как более полно показано в гл. XVII, определяется соотношением

$$U = N_+ u_+^0 + N_- u_-^0 + \frac{N_+ N_-}{N_+ + N_-} \Delta u^0 - MH(N_+ - N_-), \quad (98)$$

в котором

$$\begin{aligned} u_+^0 &= (c/2)\varphi_{++}, & u_-^0 &= (c/2)\varphi_{--}; \\ \Delta u^0 &= (c/2)(2\varphi_{+-} - \varphi_{-+} - \varphi_{--}). \end{aligned} \quad (99)$$

Через c здесь обозначено число ближайших соседних частиц, окружающих атом в кристалле, u_+^0 является средней потенциальной энергией магнетика в отсутствие внешнего поля, когда он направлен положительно и окружен с магнетиками, имеющими то же самое направление. Подобным же образом определяется и u_-^0 . Будем считать эти величины равными и обозначать их через u^0 . Если обозначить также Δu^0 , равное теперь $c\varphi_{+-} - 2u^0$, через ε , то полная потенциальная энергия выразится в более компактной форме:

$$U = Nu^0 + \frac{N_+ N_-}{N_+ + N_-} \varepsilon - MH(N_+ - N_-). \quad (100)$$

Вероятность того, что система будет существовать в таком состоянии, равна

$$W = \frac{N!}{N_+! N_-!} e^{-U/kT}. \quad (101)$$

Применяя к этому выражению пригодную для больших чисел формулу Стирлинга, получим свободную энергию

$$A = -kT \ln W = -NkT \ln N + N_+ kT \ln N_+ + N_- kT \ln N_- + U. \quad (102)$$

Однако система неустойчива, если A не имеет минимального значения. Условие равновесия можно получить, приравнявая химические потенциалы двух классов магнетиков. Имеем

$$\mu_+ = \left(\frac{dA}{dN_+} \right)_{N_-, T, V} = kT \ln N_+ + u^0 + \left(\frac{N_-}{N_+ + N_-} \right)^2 \varepsilon - MH$$

и

$$\mu_- = \left(\frac{dA}{dN_-} \right)_{N_+, T, V} = kT \ln N_- + u^0 + \left(\frac{N_+}{N_+ + N_-} \right)^2 \varepsilon + MH.$$

Используя эти выражения, находим закон распределения

$$kT \ln \frac{N_+}{N_-} = 2MH + \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \varepsilon. \quad (103)$$

Рассмотрим кратко коэффициент при ε . Он, очевидно, является мерой степени упорядоченности системы, так как, когда все магнитики лежат в положительном направлении (следовательно, когда N_- равно нулю), коэффициент равен единице; когда же $N_+ = N_-$, коэффициент равен нулю. Если это так, имеем право написать

$$s = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{N_+ - N_-}{N} \quad (104)$$

и рассматривать s в качестве степени упорядоченности системы. Отсюда следует, что

$$N_+ = \frac{1}{2} N (1 + s),$$

$$N_- = \frac{1}{2} N (1 - s).$$

Теперь закон распределения принимает форму

$$kT \ln \left(\frac{1+s}{1-s} \right) = 2MH + s\varepsilon; \quad (105)$$

его можно записать также следующим образом:

$$s = \text{th} \left(\frac{2MH + s\varepsilon}{2kT} \right). \quad (106)$$

Как уже указывалось, внешнее поле, наложенное на ферромагнитное вещество, всегда мало по сравнению с полем, создающимся внутри него, так что фактически

$$s = \text{th} (s\varepsilon/2kT) \quad (107)$$

или, если определить критическую температуру с помощью уравнения $\varepsilon = 2kT_c$,

$$s = \text{th} (sT_c/T). \quad (108)$$

Это уравнение идентично уравнению (75), но T_c имеет другое значение. Мера намагниченности, рассматриваемая как доля наибольшей возможной намагниченности, равна, очевидно, s , так что I/I_0 должно изменяться в зависимости от приведенной температуры T/T_c в точности так, как показано на рис. 10. И это на самом деле имеет место для железа ($T_c = 1041^\circ \text{K}$), кобальта ($T_c = 1423^\circ \text{K}$) и никеля ($T_c = 627^\circ \text{K}$). Таким образом, главные факты из области ферромагнетизма объясняются теорией Вейсса—Гейзенберга, причем даже использованные здесь простые модель и метод оказываются достаточно точными для вывода формул.

Вернемся к выражению для полной потенциальной энергии [уравнение (100)]; используя закон равновесного распределения (103), находим

$$U = Nu^0 + \frac{1}{4} N (1 - s^2) \varepsilon - NsMH. \quad (109)$$

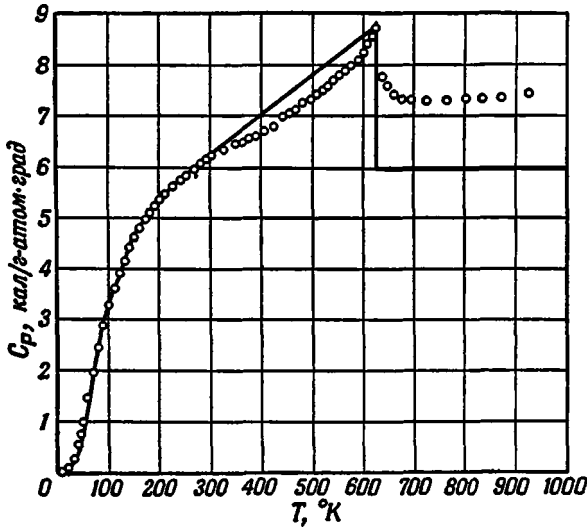
Аналогично, подставляя в уравнение (102) равновесное соотношение между N_+ и N_- , получаем

$$A = \frac{1}{2} NkT [(1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s) - 2 \ln 2] + U. \quad (110)$$

Теперь с помощью уравнения Гиббса — Гельмгольца легко определяется полная энергия

$$E = Nu^0 + \frac{1}{4} N (1 - s^2) \varepsilon - NsMH. \quad (111)$$

За исключением членов, содержащих H , эти уравнения идентичны уравнениям теории неупорядоченности Горского—Брэгга—Вильямса для сплавов. В от-



Р и с. 14. Атомная теплоемкость никеля. Точки — экспериментальные значения C_p ; линии — теоретические значения C_v .

сутствие внешнего поля последний член пропадает, и для энергии системы со степенью упорядоченности s получается соотношение

$$E_s - E_{s=1} = \frac{1}{4} N (1 - s^2) \varepsilon. \quad (112)$$

Следовательно, ферромагнитная составляющая теплоемкости выражается уравнением (89). На рис. 14 показаны опытные значения атомной теплоемкости никеля при температурах от 13 до 300° К [31], а также более высоких температурах [13]. Основные загрязнения изученных образцов никеля содержались в следующих весовых процентах: С(0,014), Со(0,0018) и Сu(0,0009) — в американском образце [31] и Fe(0,1), Mg(0,07), S(0,003) и Si(0,003) — в немецком [13]. Оба ряда данных очень хорошо дополняют друг друга. Наибольшее установленное значение C_p , равное 8,728 кал/г-атом·град, наблюдается в точке Кюри, причем $T_c = 627 \pm 1^\circ$ К. Используя теорию теплоемкости Эйнштейна для одноатомных твердых тел и вычисляя характеристическую частоту по методу Джебалла и Джиока, находим $T_E = hv/k = 279,4^\circ$ К. Теоретическое уравнение для общей теплоемкости при постоянном объеме получается при суммировании выражения Эйнштейна и ферромагнитной составляющей:

$$C_v = 3R \left(\frac{T_E}{2T} \operatorname{cosech} \frac{T_E}{2T} \right)^2 + R \left\{ \frac{s^2 (1 - s^2)}{(T/T_c)^2 [1 - (T_c/T)(1 - s^2)]} \right\}. \quad (113)$$

Здесь $T_E = 279,4^\circ$ К и $T_c = 627^\circ$ К. Это уравнение, представленное на рис. 14 сплошной линией, как видно, передает главные черты опытных наблюдений. Однако детальное сравнение возможно только в том случае, когда точно

известна разность между C_p и C_v . К сожалению, в литературе все еще имеются расхождения, в особенности в отношении коэффициента объемного расширения, значения которого, подобно значениям C_p , проходят через острый максимум при температуре точки Кюри. Вустер [32] принимает для точки Кюри значение $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, ведущее к $C_p - C_v = 1,403 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$. В этом случае максимум наблюдаемой теплоемкости при постоянном объеме равен $3,67R$, а не $4,5R$, как можно было бы ожидать.

Упражнения

1. Рассчитайте кинетическое давление электронов в калии. Используя уравнение (28), имеем $P = \frac{2}{5} \epsilon_0 \frac{N}{V} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{\epsilon_0} \frac{N}{V}$. Вторым членом можно пренебречь.

На основании данных табл. 4 $P = 19\,120 \text{ атм}$.

2. Отношение энергии активации самодиффузии к теплоте сублимации металлов, кристаллизующихся в гранецентрированных кубах, равно $E_A/L_T = 2/3$. Определите координационное число диффундирующего атома в критически активированном состоянии, предположив, что межъядерные расстояния не изменяются. Энергия взаимодействия в устойчивом состоянии равна $\psi_1 = 12\varphi_e$, а в критически активированном состоянии составляет $\psi_2 = x\varphi_e$, где x — число, подлежащее определению. Разность $\psi_2 - \psi_1 = (x - 12)\varphi_e = (12 - x)D_e$. Но $\lambda = 6D_e$. Отсюда $E_A/L_T = (\psi_2 - \psi_1)/\lambda = (12 - x)/6 = 2/3$. Поэтому $x = 8$.

3. Покажите для бинарного сплава, содержащего $(1/2)N$ атомов каждого сорта, что составляющая суммы по состояниям, появляющаяся за счет неупорядоченности ($s < 1$), равна

$$f = [(1/2)(1+s)]^{-(1/2)(1+s)} [(1/2)(1-s)]^{-(1/2)(1-s)} e^{-(1-s^2)w/4kT}$$

Используйте уравнение (77).

4. Рассчитайте термоэлектронную эмиссию вольфрама при 1000° К . Используйте уравнение (34) с $\epsilon_a - \epsilon_0 = 116 \text{ ккал}$. Обратите внимание на то, что $4\pi e^2 k^2 / h^3 = 3,601 \cdot 10^{11} \text{ эл. ст. ед.} = 120,1 \text{ а/(см} \cdot \text{град)}^2$. Ответ: $i = 5,25 \cdot 10^{-18}$ в практических единицах.

5. Примените уравнение $u = A/(a - \sigma)^2 - B/a$ для определения средней потенциальной энергии атома в кристалле металла. Используйте методы гл. VII для нахождения $-u_s$ и v_s и покажите, что $y = 2(1 + 2x)/(1 - x^2)$, где $y = (2\pi\nu_s a_s)^2 \mu / | -u_s |$ и $x = \sigma/a_s$. Постройте график, показывающий соотношение между y и x , и из опытных значений y определите x . В табл. 11 приведены некоторые из полученных таким образом результатов.

Таблица 11

К расчету средней потенциальной энергии атома в кристаллах металлов

Металл	x	$B \times 10^{19}$	Металл	x	$B \times 10^{19}$
Na	0,575	0,864	Ca	0,812	1,43
K	0,664	0,814	Al	0,794	1,23
Rb	0,647	0,818	Pb	0,712	1,35
Cs	0,656	0,839	Co	0,804	1,65
Cu	0,756	1,65	Ni	0,790	1,63
Ag	0,794	1,49			

Сравните значения B с $e^2 = 2,276 \cdot 10^{-19}$ и сделайте критический разбор уравнения.

6. Определите характеристическую температуру θ металла, исходя из присущей ему энергии Ферми. Рассматривайте энергию Ферми ϵ_0 как остаточную энергию электронов.

в металле: ее можно также выразить через $(3/2) h\nu_e$, где ν_e — частота колебания электрона в его ячейке. Далее, если сила, действующая в металле, вызывает колебания электронов с этой частотой, она должна вызывать колебания катодов с частотой, задаваемой уравнением $(\nu_e/\nu_c)^2 = m_c/m_e = 1837 M$, где M — атомный вес. Характеристическая температура равна $\theta = (4/3) (h/k) \nu_c$. Этим способом вычислены значения для щелочных металлов: Li (431), Na (172), K (82), Rb (55), Cs (37). Сравните с данными табл. 4 гл. III.

7. Охарактеризуйте в общих чертах современную теорию сил связи в металлах.

8. Покажите, что большая сумма по состояниям для системы независимых частиц, обладающих свойством антисимметрии, равна $\Pi_r [1 + \exp(-\epsilon_r/kT + \eta)]$, где ϵ_r обозначает энергетические уровни одной частицы, а η характеризует химический потенциал. Получите выражение для термической энергии электронов, приняв, что энергетические уровни, к которым могут быть отнесены электроны в металле, являются уровнями, свойственными полю постоянной потенциальной энергии в кубическом потенциальном ящике стороной a , т. е. $\epsilon = (h^2/2Ma^2)(l^2 + m^2 + n^2)$, где l , m и n могут принимать любые положительные и отрицательные целочисленные значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geballe T. H., Giaque W. F., J. Amer. Chem. Soc., 74, 2368, 1952.
2. Clusius K., Harteck P., Z. physikal. Chem., 124, 243, 1928.
3. Blackman M., Report on Progress in Physics, Cambridge, 1942.
4. Lange, Simon, Z. physikal. Chem., 134, 374, 1928.
5. Langmuir, Physikal. Z., 14, 1273, 1913; Lange, Z. physikal. Chem., 110, 343, 1924.
6. Harteck, Z. physikal. Chem., 134, 1, 1928.
7. Coleman, Egerton, Phil. Trans., 234, 177, 1935.
8. Eucken, Handbuch der exp. Physik., 8, 239, 1929; 24, 623, 1933; Sherman J., Chem. Reviews, 11, 93, 1932.
9. Wysocki, The Structure of Crystals, 2nd ed., Chemical Catalogue, Co., New York, 1931.
10. Landolt-Bornstein's Tabellen.
11. Bridgman, The Physics of High Pressure, Bell, London, 1931.
12. См. Slater J. C., Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill Book Co., New York, 1939; Wilson A. H., Theory of Metals, Cambridge, 1936.
13. Moser H., Physikal. Z., 37, 737, 1936.
14. Richardson O. W., The Emission of Electricity from Hot Bodies, Longmans, 1916; Reimann, Thermionic Emission Chapman and Hall, London, 1934.
15. См. Born, Atomic Physics, Blackie, London, 1933.
16. Jost W., Diffusion, Academic Press, New York, 1952.
17. Frenkel, Z. Physik, 35, 652, 1926; Schottky W., Z. physikal. Chem., 29B, 335, 1935.
18. Jost W., Diffusion, Academic Press, New York, 1952; Barrer R. M., Diffusion in and Through Solids, Cambridge, 1941.
19. Wagner C., Schottky W., Z. physikal. Chem., 11B, 163, 1931.
20. Курнаков H. С., Собр. набр. работ, т. II, 319—337, 1939.
21. Shepherd E. S., J. Phys. Chem., 8, 422, 1904.
22. Sykes C., Wilkinson H., J. Inst. Metals, 41, 223, 1937.
23. Bragg W. L., Williams E. J., Proc. Roy. Soc., A145, 699, 1934.
24. Gorsky, Z. Physik., 50, 64, 1928.
25. Borelius G., Ann. der Physik, 20, 57, 1934.
26. Bethel, Proc. Roy. Soc., A150, 552, 1935; Kirkwood, J. Chem. Physics, 6, 70, 1938.
27. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
28. Weiss, J. Physique, 6, 161, 1921.
29. Heisenberg, Z. Physik, 49, 619, 1928.
30. Bitter F., Proc. Roy. Soc., A145, 629, 1934.
31. Busey R. H., Giaque W. F., J. Amer. Chem. Soc., 74, 3157, 1952.
32. Wooster, Crystal Physics, Cambridge, 1938.

ГЛАВА XVI

ЖИДКОСТИ

Твердое тело при нагревании обычно превращается в пар не путем прямой возгонки, а последовательно через плавление и испарение. Таким образом, жидкое состояние материи является промежуточным состоянием. Жидкость, хотя и не обладает ни жесткостью твердого тела, ни летучестью газа, все же проявляет некоторые свойства, напоминающие оба эти состояния.

Классическая кинетическая теория после ста лет развития объяснила простые свойства элементарного вещества при высоком разрежении. Однако только в начале этого столетия после появления квантовой теории были правильно обрисованы главные физико-химические свойства твердых тел. Для объяснения свойств жидкого состояния, которое до недавнего времени изучали только эмпирически, необходимо использовать все возможности как классической, так и квантовой теорий.

Твердые тела характеризуются низким уровнем потенциальной энергии вследствие мощных сил, удерживающих молекулы вместе обычно в упорядоченной структуре. Эти силы препятствуют всякому движению молекул, за исключением колебаний малой амплитуды около средних положений равновесия. Газы характеризуются малыми потенциальными энергиями и слабыми силами сцепления, допускающими свободное движение молекул и их хаотическое распределение. Жидкостям с их промежуточными значениями потенциальной энергии и умеренными силами сцепления не свойственна ни упорядоченность кристалла, ни хаотичность газа. Молекулы жидкости не вынуждены совершать колебания около определенных положений в пространстве, но в то же время и не могут беспрепятственно перемещаться по всему объему.

В кристалле средний свободный путь движения молекулы меньше, а в газе больше линейного размера самой молекулы. В жидкости средний свободный путь увеличивается с ростом температуры от малых значений, не очень отличающихся от свойств твердому телу, до значений, соизмеримых с диаметром молекулы σ . Согласно грубой оценке (гл. II), отношение среднего свободного пути к диаметру молекулы равно в критической точке $\lambda_c/\sigma_c = 2/\pi$.

В связи с идеей классической физической химии о непрерывности перехода от жидкости к газу жидкости обычно сравнивали с паром и рассматривали как очень сильно сжатые газы. С другой стороны, новые исследования в области рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов дали возможность проведения аналогии между жидким и твердым состояниями. Выявилась тенденция чрезмерного подчеркивания кристалличности жидкостей и отнесения их к категории твердых тел с несколько ослабленными внутренними связями.

Вопрос о том, как правильно примирить две точки зрения, решается в зависимости от того, насколько температура жидкости близка к точке плавления или критической температуре. Существование жидкости в равновесии с ее паром ограничено относительно узкой областью, лежащей между тройной и критической точками. В тройной точке жидкость явно сохраняет многие характерные черты твердого тела, приобретаая в то же время и некоторые свойства газа. До тех пор, пока не достигнута критическая точка, первые свойства полностью не исчезают, а вторые полностью не развиваются. Основные различия между тремя состояниями материи можно представить в следующем виде:

	Твердое тело	Жидкость	Газ
Уровень потенциальной энергии	Низкий	Промежуточный	Близкий к нулю
Размещение молекул	Упорядоченное	Частично упорядоченное	Хаотическое
Отношение среднего свободного пути к диаметру молекулы	Меньше единицы	Порядка единицы	Больше единицы
Статистика	Квантовая	Промежуточная	Классическая

Предлагались многочисленные схемы классификации жидкостей. В этой книге будет применяться следующая простая классификация:

Жидкость	Ионизация	Типичный пример	RT_c/P_cV_c
Металлическая	Полная	Hg	3,41
Неполярная	Отсутствует	CCl ₄	3,68
Полярная	Частичная	H ₂ O	4,39

Следует также упомянуть и о расплавленных солях, хотя они, собственно говоря, являются скорее растворами, чем чистыми жидкостями.

Физика жидкого состояния сейчас располагает очень большим экспериментальным материалом; разработаны многочисленные теории. Всесторонне изучить все опытные данные невозможно, нецелесообразно останавливаться и на всех теориях. Рассмотрим лишь наиболее характерные свойства жидкостей, такие, как сжимаемость, свободная энергия, теплоемкость, давление пара и вязкость, а также главные черты некоторых теорий.

СЖИМАЕМОСТЬ

Измерение объема образца жидкости при различных давлениях и постоянной температуре дает непосредственно изотермическую сжимаемость

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T. \quad (VI, II)$$

Именно этот метод использован Бриджменом [1], во многих работах которого использовались давления, превышающие 10 000 атм. Метод быстрого сжатия дает [2], с другой стороны, адиабатическую сжимаемость

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_S. \quad (1)$$

Измерение скорости распространения c звука или ультразвука в жидкости с плотностью ρ [3] также позволяет определить β_s :

$$\beta_s = 1/\rho c^2. \quad (2)$$

Отношение изотермической и адиабатической сжимаемостей равно

$$\frac{\beta}{\beta_s} = \frac{C_P}{C_V}. \quad (3)$$

А из общего соотношения [ур. (45) гл. VI] между C_P и C_V следует, что

$$\beta = \beta_s + (\alpha^2 VT/C_P). \quad (4)$$

Это уравнение обычно используют для вычисления β из β_s .

Сжимаемость жидкостей больше, чем сжимаемость твердых тел, и меньше, чем газов. При постоянной температуре сжимаемость уменьшается с увеличением давления, однако вопрос о достижимости состояния полной несжимаемости не решен. Тамман [4] считал, что оно достижимо. Однако Бриджмен, основываясь на том, что жидкости оказались сжимаемыми при наивысших из достигнутых давлений, высказывает предположение о несомненности и дальнейшего сжатия при еще большем повышении давления.

Для жидкостей имеется несколько эмпирических изотерм [5]. Например, Тэт [6] на основании данных, полученных в опытах по сжатию воды до 500 атм, нашел соотношение

$$\frac{dV}{dP} = -\frac{A'}{B+P}, \quad (5)$$

причем A' и B — положительны и постоянны при постоянной температуре. Интегрирование ведет к уравнению

$$V = V^0 \left[1 - A \ln \left(\frac{B+P}{B+P^0} \right) \right], \quad (6)$$

в котором V^0 и P^0 представляют собой объем и давление жидкости в некотором стандартном состоянии, а A равно A'/V^0 . Согласно опытным данным, B много больше любого разумного значения стандартного давления, так что можно написать с достаточной точностью

$$V = V^0 \left\{ 1 - A \ln \left[1 + \frac{P-P^0}{B} \right] \right\}. \quad (6a)$$

В табл. 1 приведены некоторые значения A и B . Значения $(1/A) - 1$, приведенные в последнем столбце табл. 1, следует сравнить с величиной c из уравнения (7).

Приводившееся ранее уравнение менее эмпирического характера [уравнение (74) гл. VII] ведет к изотерме вида

$$V = V^0 [1 + c\beta^0 (P - P^0)]^{-1/c}. \quad (7)$$

Здесь $c = \left(\frac{1}{3}\right)(n + m + 6)$, где n и m — целочисленные постоянные уравнения Ми. Как и в ранее рассмотренной изотерме, V^0 представляет собой объем, а β^0 — сжимаемость в некотором стандартном состоянии. Полезно знать следующее дифференциальное уравнение:

$$c = \frac{d(1/\beta)}{dP} = -\frac{1}{\beta^2} \frac{d\beta}{dP} = -\frac{1}{\beta^2} \frac{d\beta}{dV} \frac{dV}{dP} = \frac{V}{\beta} \frac{d\beta}{dV} = \frac{d \ln \beta}{d \ln V}.$$

Откуда

$$\frac{\beta}{\beta^0} = \left(\frac{V}{V^0} \right)^c. \quad (8)$$

Таблица 1
Значения констант в уравнении изотермы Тэта [уравнение (6)]

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	A	B	$(1/A)-1$
H_2O	0	0,1276 ^a	2447	6,84
	5	0,1268	2497	7,89
	10	0,1245	2512	8,04
	20	0,1231	2565	8,12
	30	0,1223	2600	8,18
H_2O	25	0,1368 ^b	2996	6,31
	35		3055	
	45		3081	
	55		3078	
	65		3052	
	75		3005	
	85		2939	
CCl_4	25	0,0924	869	9,82
	35		800,5	
	45		738	
	55		678,5	
	65		622	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	25	0,0945	2544	9,58
	45		2363	
	65		2186	
	85		2011	
	105		1840	

^a B выражено в атмосферах; Тамман [130].

^b B выражено в барах, т. е. 10^6 дин на 1 см^2 ; Гиббсон и Лефлер [5].

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ЖИДКОСТИ

Так как $dG = V dP - S dT$, изотермическое изменение свободной энергии Гиббса равно $V dP = -(1/\beta) dV$. Применяя уравнение (7), находим, что

$$G = G^0 + \frac{V^0}{(c-1)\beta^0} \left\{ [1 + c\beta^0(P - P^0)]^{\frac{c-1}{c}} - 1 \right\}. \quad (9)$$

Это соотношение выражает свободную энергию G жидкости при давлении P через свободную энергию G^0 в стандартном состоянии, характеризующемся константами V^0 , P^0 и β^0 . Имеется другое выражение, более удобное при изучении растворов:

$$G = G^0 + \frac{V}{\beta} \left(\frac{1}{c-1} \right) \left[1 - \left(\frac{V}{V^0} \right)^{c-1} \right]. \quad (10)$$

Здесь G представляет собой свободную энергию [Гиббса жидкости, занимающей объем V и обладающей сжимаемостью β ; G^0 соответствует значе-

нию объема V^0 . Если отношение $(V - V^0)/V^0$ мало, приходим к приближенному выражению

$$G = G^0 - \frac{V - V^0}{\beta}, \quad (11)$$

которое можно было бы получить непосредственно интегрированием $-(1/\beta)dV$ при постоянном β .

ИЗМЕНЕНИЕ СЖИМАЕМОСТИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

С повышением температуры при постоянном давлении сжимаемость жидкостей увеличивается (табл. 2). Однако вода ведет себя аномально, и β про-

Таблица 2

Изотермическая сжимаемость некоторых жидкостей при атмосферном давлении 10^6 *(атм⁻¹)*

T°, K	CCl_4	$CHCl_3$	$C_2H_2Br_2$	CH_3J
240	—	70,4	48,8	67,7
250	—	75,1	51,4	73,2
260	82,0	80,1	54,3	78,7
270	87,5	85,5	57,3	84,4
280	94,6	91,8	60,5	90,1
290	102,1	98,7	63,8	95,9
300	110,1	106,0	67,6	101,9

ходит через минимум при температуре около 45° . Следующее эмпирическое уравнение удовлетворительно передает температурную зависимость сжимаемости некоторых жидкостей:

$$\beta = \beta_0 e^{bT}. \quad (12)$$

Здесь β_0 и b — постоянные, значения которых приведены в табл. 3 [7].

Таблица 3

Значения констант в уравнении (12)

Жидкость	Абсолютная температура, $^\circ K$	$\beta_0 \times 10^6$, <i>атм⁻¹</i>	$b \times 10^3$, <i>град⁻¹</i>
Hg	296—465	2,57	1,371
CS ₂	168—353	12,55	6,73
CH ₃ OH	175—331	18,6	6,30
<i>n</i> -C ₁₀ H ₁₂	162—273	19,6	7,97

КИНЕТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ

Применяя общее выражение для кинетического давления системы

$$P_k = T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V = \alpha T / \beta \quad (XIV, 31)$$

к некоторым примерным данным (табл. 4), легко заметить, что для неполярных жидкостей P_k уменьшается с температурой, а для металлов наблюдается

обратное соотношение. Этим высоким давлениям противодействует еще более высокое статическое давление P_i противоположного знака. Так, например, для четыреххлористого углерода при внешнем давлении 26 атм и температуре 60° С P_i равно — 3223. P_i , или $-(dE/dV)_T$, называют иногда внутренним давлением.

Таблица 4
Кинетическое давление в некоторых жидкостях

Жидкость	Внешнее давление P , атм	t , °С	$\alpha \times 10^4$, град ⁻¹	$\beta \times 10^6$, атм ⁻¹	P_k , атм
Hg	250	0	1,8197	3,65	13 600
		40	1,8079	3,83	14 800
		80	1,7993	4,02	15 800
		120	1,7936	4,22	16 700
		160	1,7921	4,42	17 600
		200	1,7944	4,64	18 300
CS ₂	1	—80	10,57	47,3	4 317
		—40	11,04	62,0	4 150
		0	11,55	81,3	3 880
		40	12,11	106,5	3 558
CCl ₄	26	20	11,83	100,9	3 438
		60	13,12	135,3	3 229
		100	14,46	198,3	2 720
		140	16,56	332,2	2 060
		180	21,93	544,1	1 826

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Теплоемкость жидкостей, так же как и твердых тел, измерялась преимущественно при атмосферном давлении путем определения повышения температуры образца при подведении определенного количества тепла путем пропускания электрического тока. Установлено, что C_p для многих жидкостей проходит через пологий минимум при температурах несколько выше точки плавления. Изменение теплоемкостей с температурой можно выразить эмпирическим уравнением вида

$$C_p (1 \text{ атм}) = K_0 + K_1 T + K_2 T^2, \quad (13)$$

Таблица 5

Константы уравнения теплоемкости [уравнение (13)]; C_p выражено в кал/моль·град

Жидкость	$T_{пл}$	$T_{кип}$	K_0	$K_1 \times 10^2$	$K_2 \times 10^4$
Cl ₂	172,12	239,05	14,850	1,55	—0,500
CS ₂	161,17	319,3	18,47	—0,495	0,123
COCl ₂	144,36	280,66	37,47	—12,75	2,965
CH ₃ Cl	175,44	248,94	23,393	—5,568	1,378
CH ₃ Br	179,44	276,66	25,511	—6,439	1,463
(CH ₃) ₃ N	156,08	276,03	32,197	—6,475	2,25

где T — абсолютная температура, а K_0 , K_1 и K_2 — константы. В табл. 5 приведены некоторые числовые величины, рассчитанные главным образом из данных Джиока и его сотрудников. Уравнение применяется только к температурам между точками плавления $T_{пл}$ и кипения $T_{кип}$. Как следствие, получается, что свободная энергия жидкости в этих пределах изменения температуры равна

$$G = G_{пл} - TK_0 \ln(T/T_{пл}) + (K_0 - K_1 T)(T - T_{пл}) + \frac{1}{2}(K_1 - K_2 T)(T^2 - T_{пл}^2) + \frac{1}{3}K_2(T^3 - T_{пл}^3). \quad (14)$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОСТИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Применим уравнение

$$C_{V0} = C_P - \frac{TV^0(\alpha^0)^2}{\beta^0} \quad (VI,45)$$

к жидкому четыреххлористому углероду при атмосферном давлении. В этих условиях его мольный объем равен V^0 , коэффициент объемного расширения — α^0 и сжимаемость — β^0 . К этому же давлению относится и C_P . Данные, приведенные в табл. 6, показывают, что C_{V0} проходит через пологий минимум.

Таблица 6

Теплоемкость четыреххлористого углерода при постоянном объеме

Т, °К	C_P кал/моль·град	V^0 , см ³ /моль	$\alpha^0 \times 10^3$, град ⁻¹	$10^6 \beta^0$ атм ⁻¹	$C_P - C_{V0}$ кал/моль·град	C_{V0} кал/моль·град
250,2	30,88	91,77	1,136	77,4	9,27	21,61
260	30,96	92,80	1,154	82,0	9,49	21,47
270	31,04	93,89	1,171	87,5	9,62	21,42
280	31,12	95,00	1,188	94,6	9,61	21,51
290	31,20	96,14	1,204	102,1	9,59	21,61
300	31,29	97,31	1,219	110,1	9,54	21,75

Однако, как известно, теплоемкость при постоянном объеме зависит от объема, так как

$$\left(\frac{dC_V}{dV}\right)_T = T \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_V. \quad (XIV,68)$$

Большой интерес, чем C_{V0} часто ошибочно называемой теплоемкостью при постоянном объеме, представляют значения C_V , обозначающие теплоемкость при объеме V , действительно сохраняющем постоянство.

Таким образом, например, при нагревании одного моля четыреххлористого углерода от температуры плавления до 300° К при постоянном объеме, равном 91,77 см³, C_V увеличивается до 22,76 кал/моль·град.

Гибсон и Лефлер [5] на основе выполненных ими измерений α и β пришли к выводу, что знаки $(dC_V/dV)_T$ для воды и четыреххлористого углерода различны. Этот вывод был подтвержден Гаррисоном и Мелвин-Хьюзом [7], которые рассчитали значения производной, исходя из уравнения (9).

Как неоднократно указывалось [8—10], изучение точных значений теплоемкостей жидкостей при постоянном объеме может выявить характер движения молекул в жидкости. Полную теплоемкость можно разложить на следующие величины: C_c , зависящую от движения центра массы молекулы; C_i , определяемую внутренним колебаниями; C_r , обусловленную вращением

молекулы, и C_a , которую можно связать с изменением строения жидкости при нагревании без изменения объема. Итак,

$$C_V = C_c + C_i + C_r + C_a. \quad (15)$$

Теплоемкость одноатомных жидкостей при температуре плавления равна $3R$. Точное значение для ртути больше на $0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ вследствие наличия свободных электронов и особенностей применимой к ним статистики. На этой основе можно принять, что C_c равно $3R$ для всех жидкостей при температуре плавления. C_i можно рассчитать, допустив с известной долей неправдоподобия, что внутренние колебания не отличаются от соответствующих колебаний в газе. В отношении C_r и C_a имеются неясности. Если вращение в жидком состоянии полностью свободно, как это, согласно имеющимся данным, имеет место в случае водорода и азота, C_r равно R для линейных молекул и $(3/2)R$ для других. Принимая эти значения как предварительные, можем следующим образом разложить на составляющие теплоемкости некоторых простых жидкостей при температуре плавления (теплоемкость выражена в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$):

	CS_2	CCl_4	CHCl_3
C_c (движение центра масс)	5,96	5,96	5,96
C_i (внутренние колебания)	1,63	10,77	5,46
C_r (предполагаемое свободное вращение)	1,99	2,98	2,98
	9,58	19,71	14,40
C_V (по данным опыта)	12,74	21,79	17,97
Разность	3,16	2,08	3,57

Согласно этим данным, значение разности лежит между R и $2R$. Если вращение на самом деле представляет собой крутильное колебание, разность получается меньше, например, $(1/2)R$ для CS_2 , $-(1/2)R$ для CCl_4 и $(1/4)R$ для CHCl_3 . Поэтому можно сделать выводы: 1) если имеется составляющая теплоемкости, связанная с изменением строения жидкости, она не может превышать значения $R \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, и 2) если вращение относится к заторможенному типу, высота барьера должна быть сравнима с RT . Эти выводы согласуются с получаемыми путем сопоставления инфракрасных спектров поглощения галогенметилов в газовой фазе и в растворе в четыреххлористом углеводе [11].

ДАВЛЕНИЕ ПАРА

Под давлением пара жидкости понимают давление в системе, содержащей в состоянии равновесия пар и жидкость. Давление зависит только от температуры и обычно лежит в пределах приблизительно от 1 мм рт. ст. в тройной точке до 50 атм в критической. Низкие давления лучше всего измерять методом эффузии Кнудсена, а высокие — статическим методом Юнга [12]. Изменение давления пара в зависимости от температуры часто можно описать с точностью по меньшей мере $\pm 2\%$ от опытного значения посредством уравнения

$$\lg p = a - b \lg T - c/T, \quad (16)$$

в котором a , b и c постоянны [13].[§] В области, где пар подчиняется законам идеальных газов, молярная теплота испарения выражается уравнением Клапейрона—Клаузиуса:

$$L_T = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = R(2,303c - bT). \quad (16a)$$

Но, согласно формуле Кирхгофа,

$$L_T = L_s + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (166)$$

где L_s — теплота испарения жидкости, переохлажденной до абсолютного нуля, а ΔC_p — избыток теплоемкости пара над теплоемкостью жидкости. Отсюда видно, что с физической точки зрения недостаток уравнения (16) состоит в том, что разность теплоемкостей вещества в двух фазах считается постоянной.

Сравнивая уравнения (16a) и (166), получим

$$L_s = 2,303 R c, \quad (16в)$$

и

$$\Delta C_p = -R b, \quad (16г)$$

так что

$$L_T = L_s - bRT. \quad (16д)$$

Применим эти уравнения к полученным на опыте давлениям пара жидкой ртути при различных температурах. Лэби [14] для описания собственных результатов, относящихся к разным интервалам температуры, использовал два уравнения формы (16). Кнудсен [15] нашел, что b равно 0,8471. По Смиты и Мензису [16], b равно 0,65201. Нейман и Фолькер [17], пересмотрев все имевшиеся в то время данные, нашли, что b равно 0,848, а для c они приняли значение 3328 ± 15 . Мы, со своей стороны, рассмотрев как прежние, так и более поздние [18] данные, нашли, что лучшим является следующее уравнение:

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 10,5504 - 0,8403 \lg T - 3348,6/T. \quad (17)$$

Не следует придавать серьезного значения опытным данным по давлениям пара, полученным методом пропускания пузырьков воздуха [19], так как такие данные оказываются заниженными приблизительно на 10%. Табл. 7 показывает, в каких пределах уравнение (17) воспроизводит результаты опытов. За исключением самых низких температур, разность между наблюдаемыми на опыте и рассчитанными давлениями не превышает $\pm 2\%$. В этой таблице отношение самого высокого давления к самому низкому равно $4,2 \cdot 10^8$.

Таблица 7

Сопоставление вычисленных и определенных на опыте давлений пара жидкой ртути.

Вычисленные значения определены по формуле

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 10,5504 - 0,8403 \lg T - 3348,6/T$$

$t, ^\circ\text{C}$	p , по данным наблю- дений	p , вычисленное зна- чение	$t, ^\circ\text{C}$	p , по данным наблю- дений	p , вычисленное зна- чение
0	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	320	$3,78 \cdot 10^3$	$3,82 \cdot 10^3$
40	$5,97 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$	360	$8,06 \cdot 10^3$	$8,22 \cdot 10^3$
80	$8,43 \cdot 10^{-2}$	$8,58 \cdot 10^{-2}$	400	$1,62 \cdot 10^4$	$1,62 \cdot 10^4$
120	$7,39 \cdot 10^{-1}$	$7,24 \cdot 10^{-1}$	500	$6,35 \cdot 10^4$	$6,30 \cdot 10^4$
160	$4,01 \cdot 10^0$	$4,08 \cdot 10^0$	600	$1,79 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^4$
200	$1,71 \cdot 10^1$	$1,71 \cdot 10^1$	700	$4,04 \cdot 10^4$	$4,03 \cdot 10^4$
240	$5,69 \cdot 10^1$	$5,69 \cdot 10^1$	800	$7,77 \cdot 10^4$	$7,77 \cdot 10^4$
280	$1,58 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^2$			

Константы уравнения давления пара некоторых неорганических жидкостей
в температурном интервале от точки плавления до точки кипения

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = a - b \lg T - c/T$$

Жидкость	a	b	c	L_s , кал/моль	Литературная ссылка
He	2,496*	-2,5	3,117	14,26	85
Ar	14,059	2,814	498	2 278	86
Rn	10,510	1,011	986,5	4 515	87
Rn	8,42	0,5*	1 011	4 627	88
Li	12,0	1,2	9 030	41 350	89
Na	11,435	1,178	5 772	26 420	90
Na	9,7255	0,6794*	5 573,27	25 498	91
K	11,58	1,37	4 768	21 820	92
Rb	11,59	1,4	4 389	20 090	89
Cs	11,55	1,4	4 248	19 450	89
Zn	12,0013	1,1265	6 670	30 530	93
Cd	12,287	1,2572	5 819,4	26 624	94, 95
Hg	10,5504	0,8403*	3 348,6	15 327	a
Pb	12,10	1,05	10 900	49 890	94, 95
Pb	10,05	0,65*	10 100	46 210	96
N ₂	13,0666	2,833	374	1 711	97
O ₂	14,9186	3,334	498	2 278	a
F ₂	10,439	1,434	406,8	1 861	98
Cl ₂	15,988	3,017	1 414,8	6 472,7	99, 100
Br ₂	15,624	2,661	1 998,5	9 143,7	100
Br ₂	17,871	3,449	2 087	9 554	89
Br ₂	20,6489	4,377	2 232	10 220	a
J ₂	23,4935	5,092	3 222	14 750	a
CO	14,0972	2,834	477,3	2 184	97
CO	13,7179	2,893	432,8	1 981	101
NO	19,7835	4,296	964,5	4 415	102
HCl	13,0967	2,400	923,7	4 228	95
HJ	20,9895	4,714	1 636	7 490	103
KBr	15,3491	2,047	9 731	44 536	95
PbO	19,48	2,77	13 320	60 960	104
PbS	22,63	3,53	13 190	60 370	104
HCN	11,079	1,148	1 600,8	7 323,7	105
COS	16,627	3,336	1 318,26	6 031,1	106
CS ₂	15,9206	2,90	1 844	8 444	107
SO ₂	21,144	4,614	1 867,50	8 543,9	108
ZnCl ₂	15,579	3,277	2 416,7	11 056	100
H ₂ O	20,9586	4,0843	2 825,4	12 926	a
H ₂ O	24,0683	5,138*	2 975,0	13 610,6	a
H ₂ O	17,443	3,868	2 795	12 787	100
H ₂ S	11,778	1,510	1 145	5 248	109
(CN) ₂	14,564	2,344	1 525,7	6 976,1	110
NH ₃	17,718	3,406	1 612,5	7 377,2	111
PH ₃	15,536	3,138	1 027,3	4 699,9	112
AlBr ₃	36,07	9,00	4 590	21 010	113
SbCl ₃	29,6561	6,9189	4 026,6	18 422	114
SbBr ₃	25,3786	5,4736	4 177,1	19 110	114
SbJ ₃	26,9355	5,8685	5 036,8	2 3043	114

^a Для расчета использованы данные из различных источников.

Значения констант a , b и c для некоторых простых неорганических жидкостей даны в табл. 8. Значения b , отмеченные звездочками, получены непосредственно из теплоемкостей. Данные заимствованы из различных источников, главным образом из таблицы Ландольта—Бернштейна, дополненных обширной компиляцией Сталла [20]. В интервале между точками плавления и кипения величины давления пара, вычисленные по уравнению (16), отличаются от опытных данных менее чем на 1%. За исключением гелия, коэффициент при $\lg T$ отрицателен и увеличивается с возрастанием сложности молекулы; его среднее значение составляет 1,22 для одноатомных жидкостей, 3,02 для двухатомных, 3,33 для трехатомных и 4,96 для четырехатомных (при этом не учитывается исключительно высокое значение, полученное для бромистого алюминия). Порядок величины давления пара определяется главным образом теплотой испарения. Так, например, для таких различных веществ, как радон, натрий, фтор, цианистый водород и сероводород, значения b лежат в пределах $1,25 \pm 0,25$ и a в пределах $11,1 \pm 0,7$, тогда как величина L_s , к которой давление пара очень чувствительно, изменяется от 1860 до 26 420 кал/моль.

Гелий является исключением. Къезом, Вебер и Шмидт [21] использовали для описания собственных результатов два уравнения типа (16) с $b = -2,2081$ ниже λ -точки ($2,186^\circ \text{K}$) и с $b = -0,9221$ выше нее. Если молекулы жидкости колеблются сильно ($h\nu \gg kT$), то теоретическое значение b равно $-2,5$; постоянная a , как показано в гл. IX, определяется с помощью третьего закона термодинамики соотношением

$$a = \lg \left[\frac{g(2\pi mk)^{3/2} k}{h^3} \right] - 3,1252$$

и равна для гелия 2,196. Блиней и Симон [22] показали, что давление пара гелия ниже $1,4^\circ \text{K}$ действительно описывается уравнением

$$\lg p (\text{мм рт. ст.}) = 2,196 + 2,5 \lg T - 3,117/T, \quad (18)$$

в котором численные значения двух первых констант выведены теоретически. Можно показать, что $h\nu/kT$ в λ -точке превышает 5, а в области применения уравнения имеет среднее значение, равное 17. Тем не менее то, что опытное значение b оказалось равным теоретическому значению $5/2$, является в значительной мере случайным: как указал Симон, отклонение теплоемкости пара от теоретического значения, определенного из вириальных коэффициентов, почти точно балансирует отклонение найденной на опыте теплоемкости жидкости от ее теоретического значения.

Если давления пара органических жидкостей представить в форме уравнения (16), то это позволяет выяснить некоторые особенности (табл. 9), из которых наиболее очевидным является приблизительное постоянство увеличения значений как L_s , так и b при последовательном добавлении метиленовых групп в алифатическом гомологическом ряду. Обозначая через n число атомов углерода в молекуле нормального предельного углеводорода или спирта, находим, что скрытые теплоты испарения жидкостей при абсолютном нуле (ккал/г-моль) описываются эмпирическими уравнениями

$$L_s (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 1,1 + 1,7n, \quad (19)$$

$$L_s (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 10,0 + 2,2n. \quad (20)$$

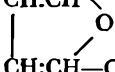
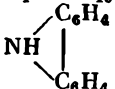
Для иллюстрации на рис. 1 приведены некоторые экспериментальные данные. Имеются аналогичные приближенные закономерности и в изменении постоянной b , например

$$b (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 0,5 + 0,94n, \quad (21)$$

$$b (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 2,5 + 1,88n. \quad (22)$$

Константы уравнения для давления пара некоторых органических жидкостей
в области температур от точки плавления до точки кипения

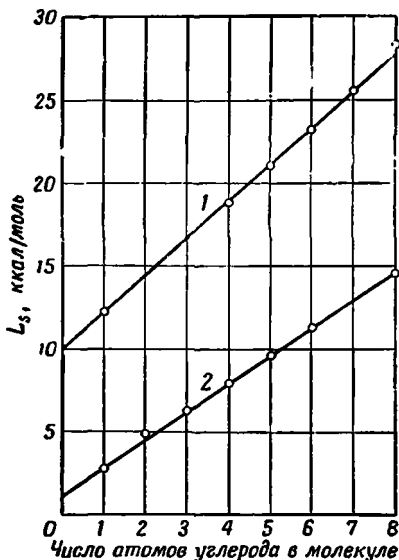
$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = a - b \lg T - c/T$$

Жидкость	a	b	c	L ₃ , кал/моль	Литературная ссылка
CH ₄	14,9640	3,283	598,4	2 739	115 ^a
CH ₄	13,903	2,8715	574,6	2 629	116 ^b
CH ₃ F	21,7940	5,238	1328	6 082	115
CH ₃ Cl	22,0114	5,133	1701	7 786	115
CH ₃ Br	21,5324	4,875	1865	8 538	115
CH ₃ J	22,9743	5,346	2132	9 759	115
CF ₄	10,3525	1,132	732,4	3 353	115
CCl ₄	24,3085	5,669	2452,56	11 220	115
CBr ₄	38,4050	9,961	4319	18 944	115
CHCl ₃	19,2979	3,9158	2179,14	9 974	117
CHCl ₃	22,0114	5,133	1701	7 786	115
C ₂ H ₄	17,4661	3,865	1011	4 629	115
C ₂ H ₆	16,1506	3,332	1055	4 831,3	115
(CH ₃) ₂ CO	19,557	3,966	2203	10 078	115
n-C ₃ H ₈	16,7654	3,371	1366	6 250	115
n-C ₃ H ₈	15,722	3,003	1325,36	6 066	118
n-C ₄ H ₁₀	19,877	4,376	1729	7 912	115
n-C ₅ H ₁₂	22,752	5,253	2099	9 611	115
n-C ₆ H ₁₄	25,281	6,013	2465	11 284	115
n-C ₈ H ₁₈	30,040	7,396	3162	14 473	115
C ₂ H ₆	12,360	1,768	1196,9	5 475,8	115
CH ₃ OH	22,43	4,634	2661	12 180	117
n-C ₄ H ₉ OH	40,21	10,35	4100	18 750	119
n-C ₅ H ₁₁ OH	46,49	12,42	4580	20 940	119
n-C ₅ H ₁₃ OH	51,00	13,80	5068	23 170	119
n-C ₇ H ₁₅ OH	56,20	15,41	5580	25 510	119
n-C ₈ H ₁₇ OH	65,21	18,40	6190	28 300	119
(CH ₃) ₃ N	30,094	7,978	2142	10 030	120
ClCH ₂ CHAsCl ₂	48,660	13,297	4815	22 030	121
HOOC ₂ H ₄ NH ₂	44,008	11,446	4809	22 010	121
CH:CH					
	29,3265	6,9418	3530,52	16 152	121
CH:CH-CHO					
(CH ₂ :CH) ₃ O	21,7359	4,8153	2085,11	9 539,2	122
C ₆ H ₆	20,8184	4,7793	2388,43	10 927	123
C ₆ H ₆	26,0753	6,203	2610	11 940	115
C ₆ H ₅ COOH	30,172	6,720	4714	21 567	124
C ₆ H ₅ COCH ₃ (крист.)	15,2773	2,327	2932	13 419	115
C ₆ H ₅ NH(CH ₃)	28,158	6,504	3706,4	16 957	125
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	15,1444	2,3234	2828,5	12 941	125
C ₆ H ₅ NH(C ₂ H ₅)	14,1910	1,9613	2892,9	13 235	125
C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	16,4008	2,6693	3402,3	14 193	125
C ₁₀ H ₈	18,218	3,352	3099,4	14 180	126
цис-C ₁₀ H ₁₈	35,32	6,814	1702,2	7 789	127
транс-C ₁₀ H ₁₈	33,64	6,851	2182,4	9 984	127
	24,2313	5,0288	4570,3	20 909	128
l-C ₁₀ H ₁₉ OH	40,033	10,250	4695	21 490	129
o-HOC ₆ H ₄ COOCH ₃	36,5929	9,199	4410,9	20 190	121

^a Константы рассчитаны на основании таблиц Стэлла [115], содержащих температуры, при которых жидкости развивают определенное давление.

^b Константы рассчитаны ван-Лааром [116] на основании данных Хеннинга.

Даже при учете неточности данных ясно, что введение метиленовой группы в молекулу нормального алифатического спирта вызывает вдвое большее увеличение значения b (по сравнению с увеличением b при таком же изменении в молекуле нормального парафинового углеводорода). Аналогичные соотношения, установленные для других гомологических рядов, например эфиров, с которыми спирты изомерны, дают возможность подойти к обоснованию законов межмолекулярных сил, действующих между сложными молекулами.



Р и с. 1. Скрытые теплоты испарения в гомологических рядах.

1 — нормальные одноатомные спирты;
2 — нормальные парафиновые углеводороды.

и 15,3, что согласуется с найденными на опыте значениями $12,3 \pm 1,3$ и $15,3 \pm 0,7$. При сопоставлении приведенных в табл. 8 и 9 значений скрытых теплот испарения с критическими температурами (табл. 1 гл. XIV) установлено, что

$$\frac{L_s}{RT_c} = 8. \quad (24)$$

Исключение составляют металлы и сильно полярные молекулы. Это отношение несколько меньше хорошо известного отношения скрытой теплоты испарения при температуре кипения к произведению этой температуры и R . Эмпирические данные Трутона и данные Гульдберга позволяют установить следующее численное значение этого отношения:

$$\frac{L_b}{RT_c} = \frac{L_b}{RT_b} \frac{T_b}{T_c} = \frac{21}{2} \times \frac{2}{3} = 7. \quad (25)$$

Отсюда приблизительно

$$\frac{L_s}{L_b} = \frac{8}{7}. \quad (26)$$

Для жидкостей, подчиняющихся этому уравнению, ΔC_p при температуре ниже точки кипения равно $-\frac{3}{2}R$. Уравнение (24), так же как и другие рассмот-

Труднее установить связь между значением b и степенью сложности молекулы в других рядах. В случае триметиламина b в 4,5 раза больше, чем для аммиака. В случае циклических соединений подобные закономерности вообще не наблюдаются и даже довольно сложные молекулы все еще могут иметь низкие значения b . Среднее значение b для различных и сложных структур, таких, как окись этилена, фурфурол, бензол и карбазол, равно 5,5. Однако можно обратить внимание на то, что для декагидронафталина b вдвое больше, чем просто для нафталина.

С помощью уравн. (19) и (21) можно вычислить теплоты испарения для систем, которые по техническим причинам нельзя изучить в широком интервале температур. Выражая L в килокалориях, а R в калориях на градус и на моль, получаем

$$L_T(C_nH_{2n+2}) = 1,1 + 1,7n - (0,5 + 0,94n) RT. \quad (23)$$

Вычисленные по этому уравнению теплоты испарения нормальных $C_{12}H_{26}$ при $400^\circ K$ и $C_{18}H_{38}$ при $500^\circ K$ равны соответственно 12,0

ренные в этой главе, в лучшем случае может служить для весьма приближенных оценок в пределах ограниченного класса жидкостей, главным образом неполярных и неметаллических. Точное значение L_s/RT_c для ртути равно 4,52, а для метилового спирта — 11,94.

Сопоставляя уравнение (19) с уравнением для теплоты возгонки, приведенным в гл. XIII, получаем следующее приближенное выражение для теплоты плавления нормальных углеводородов:

$$L_m = 0,5 + 0,12n.$$

Найденная таким образом теплота плавления для нормального пропана (0,86 ккал) удовлетворительно совпадает со значением, полученным из данных опыта (0,84 ккал, табл. 2 гл. VI).

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ОДНОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Если молекулы в жидкой фазе можно рассматривать как классические осцилляторы, то молекулярная сумма по состояниям равна

$$f_L = (kT/h\nu)^3 e^{-u_L/kT},$$

где ν и u_L — функции объема.

Для пара, подчиняющегося законам идеальных газов, молекулярная сумма по состояниям имеет вид

$$f_G = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2} v_G e^{-u_G/kT}}{h^3},$$

здесь μ — масса молекулы, а v_G — объем, приходящийся на одну молекулу паровой фазы. Приравнявая химические потенциалы и используя закон идеальных газов в форме $p = kT/v_G$, получаем для давления пара следующее выражение [23]:

$$p = v^3 (2\pi\mu)^{3/2} (kT)^{-1/2} e^{-\lambda_s/kT}, \quad (27)$$

в котором

$$\lambda_s = u_G - u_L.$$

В этом случае константы уравнения (16) оказываются равными:

$$a = \lg [v^3 k^{-1/2} (2\pi\mu)^{3/2}] - 3,12527,$$

$$b = 1/2,$$

$$c = \lambda_s/2,303k.$$

В случае когда силы, действующие между молекулами, описываются уравнением Ми, а расположение молекул соответствует гранецентрированной кубической решетке, для вычисления частоты можно использовать уравнение (51) гл. VII; тогда получим

$$v^3 = \frac{1}{4\pi^3 v_s} \left(\frac{mn\lambda_s}{3\mu} \right)^{3/2},$$

где m и n — постоянные уравнения Ми, а v_s — молекулярный объем жидкости при абсолютном нуле. Следовательно,

$$p = \frac{2kT}{v_s} \left(\frac{mn\lambda_s}{6\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\lambda_s/kT} = \frac{2RT}{V_s} \left(\frac{mnL_s}{6\pi RT} \right)^{3/2} e^{-L_s/RT}. \quad (28)$$

После подстановки численных значений постоянных уравнение для давления пара принимает вид

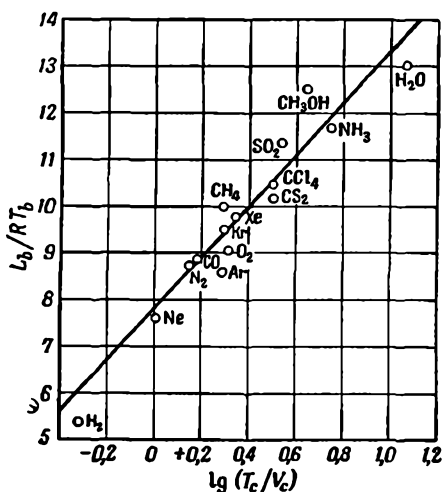
$$\ln p \text{ (атм)} = -3,349 + \frac{3}{2} \ln mnL_s \text{ (кал/моль)} - \ln V_s \text{ (см}^3\text{/моль)} - \frac{1}{2} \ln T - L_s/RT. \quad (29)$$

Температурой кипения называется, как известно, такая температура, при которой давление пара равно 1 атм. Отсюда вспомнив, что для принятой здесь модели $L_T = L_s - \frac{1}{2} RT$, получаем следующее выражение для отношения

скрытой теплоты испарения при температуре кипения к RT_b :

$$\frac{L_b}{RT_b} = -3,849 + \ln \left[\frac{(mnL_s)^{3/2}}{V_s T_b^{1/2}} \right]. \quad (30)$$

Здесь L_s выражено в кал/моль, а V_s в см³/моль. Этот результат совместим с опытными данными [24], свидетельствующими о том, что отношение Трутона L_b/RT_b увеличивается с возрастанием L_b . Далее, V_s пропорционально критическому объему, а L_s к T_b пропорциональны критической температуре T_c . Отсюда, если только mn и тип решетки одинаковы для ряда жидкостей, отношение Трутона должно представлять собой возрастающую линейную функцию логарифма T_c/V_c . Насколько хорошо это условие выполняется, можно убедиться на примерах, показанных на рис. 2.



Р и с. 2. Изменение отношения Трутона в зависимости от $\lg \frac{T_c}{V_c}$.

Согласно Гильдебранду [25], производная $d \ln p / d \ln T$ имеет одинаковые значения для многих жидкостей, если она измерена при концентрации пара около 5 миллимолей на 1 литр. При этих условиях $d \ln p / d \ln T = L/RT = 13,8$ для N₂ ($T = 55^\circ \text{K}$) и нормального октана ($T = 338^\circ \text{K}$). Значение производной для воды равно 16,0.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Обычный термодинамический метод обработки данных по давлению пара основан на применении к равновесной системе пар—жидкость уравнения Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (VI,54)$$

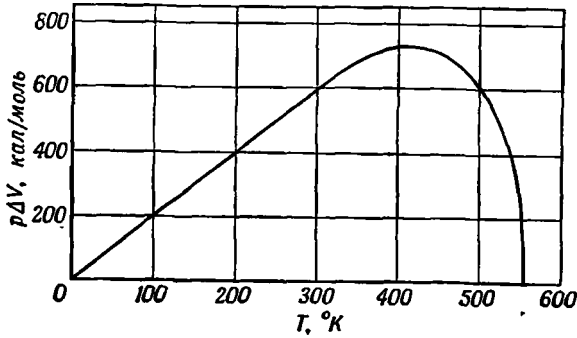
уже использованного нами при изучении равновесной системы жидкость—твердое тело. Символы H и V удобно и привычно относить к грамм-молекуле. Мольные увеличения теплосодержания и объема при испарении жидкости равны

$$\Delta H = H_{\text{пар}} - H_{\text{жидк.}}$$

$$\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{жидк.}}$$

Когда пар подчиняется закону идеальных газов, то следует применять уравнение (58) гл. VI. Здесь же уравнение Клапейрона—Клаузиуса применяется к давлению пара жидкостей без каких-либо ограничений. В целях вычисления теплосодержания удобно представить уравнение (54) гл. VI в виде соотношений

$$\Delta H = -\frac{p\Delta V}{T} \frac{d \ln p}{d(1/T)} = p\Delta V \frac{d \ln p}{d \ln T}. \quad (\text{VI},54)$$



Р и с. 3. Экспериментальные значения $p\Delta V$ для четыреххлористого углерода.

Первое соотношение облегчает расчеты для низких температур, а второе дает наиболее точные результаты для критической области. Увеличения внутренней энергии, энтропии и теплоемкости соответственно равны

$$\Delta E = \Delta H - p\Delta V = p\Delta V \left(\frac{d \ln p}{d \ln T} - 1 \right), \quad (31)$$

$$\Delta S = \Delta H / T,$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \frac{d(\Delta H)}{dT} - \frac{dp}{dT} \left[\Delta V - T \frac{d(\Delta V)}{dT} \right]_p = \\ &= \frac{d(\Delta H)}{dT} - \frac{\Delta H}{T} \left[1 - \frac{d \ln(\Delta V)}{d \ln T} \right]_p. \end{aligned} \quad (32)$$

Таблица 10

Давления пара четыреххлористого углерода и некоторые вычисленные из них термодинамические свойства

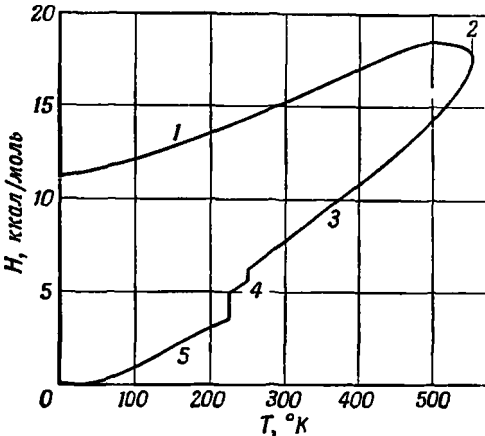
t, °C	p, мм рт. ст.	V _{жидк}	V _{газ}	ΔV	pΔV	ΔH	ΔE	ΔS, кал/моль·град
		см ³ /моль						
0	33,08	93,99	511 900	511 806	540	8035	7495	29,42
40	210,9	98,64	92 450	92 353	620	7635	7014	24,39
80	825,0	104,09	26 650	26 546	699	7120	6421	20,17
120	2 391	110,38	9 390	9 280	708	6539	5831	16,63
160	5 539	118,20	4 200	4 082	722	5861	5139	13,53
200	10 936	129,08	2 069	1 940	677	5026	4349	10,62
240	19 633	146,93	1 047	900	564	3944	3380	7,69
280	32 825	200,10	427	227	238	2005	1767	3,62
283,16	34 185	275,8	275,8	0	0	0	0	0

Результаты применения этих обычных уравнений к данным Юнга для четыреххлористого углерода приведены в табл. 10. На рис. 3 представлены опытные значения $p\Delta V$ в виде функции температуры.

АБСОЛЮТНОЕ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ С ИХ НАСЫЩЕННЫМИ ПАРАМИ

Абсолютное теплосодержание жидкостей можно получить из их теплоемкостей и скрытых теплот методом, описанным в гл. VI. Имеется также косвенный метод, основанный на расчете

теплосодержания пара и использовании экспериментальных значений давления пара. Рассмотрим этот метод на примере четыреххлористого углерода. Латимер [26] измерил теплоемкость двух кристаллических форм CCl_4 , а теплоемкость этого соединения в жидком состоянии была определена многими исследователями*. Скрытые теплоты превращения модификаций и плавления также известны [28], а молярные объемы можно найти, пользуясь табл. 10. Теплосодержание пара в идеальном состоянии можно рассчитать из спектроскопических постоянных [29]. Остается определить разность молярных теплосодержаний реального и идеального пара; эта разность,



Р и с. 4. Абсолютное теплосодержание четыреххлористого углерода.

1 — насыщенный пар; 2 — критическая точка; 3 — жидкость; 4 — кристаллическая форма II; 5 — кристаллическая форма I.

Таблица 11

Абсолютное теплосодержание четыреххлористого углерода
(кал/г-моль)

T, °K	H (конденсированное состояние)	H (насыщенный пар)	ΔH
0	0	11 218	11 218
100	996	12 100	11 104
150	1 950	12 897	10 947
200	3 047	13 519	10 472
225,44 (кристаллическая форма I)	3 735	13 910	10 175
225,44 (кристаллическая форма II)	4 816	13 910	9 094
250,23 (кристаллическая форма II)	5 555	14 401	8 846
250,23 (жидкость)	6 132	14 401	8 269
300	7 684	15 318	7 634
350	9 390	16 228	6 838
400	10 763	17 163	6 400
450	12 468	17 968	5 500
500	14 242	18 512	4 270
556,25 (T_c)	17 927	17 927	0

* Подробнее вопрос изложен в статье [27].

согласно уравнению Воля, равна

$$H_{(\text{реальн.})} - H_{(\text{идеальн.})} = RT \left[\frac{V_c}{4V - V_c} - \frac{32}{5} \left(\frac{V_c}{4V - V_c} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 + \right. \\ \left. + \frac{8}{3} \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 - \frac{64}{5} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \ln \left(\frac{4V}{4V - V_c} \right) \right]. \quad (33)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 11 и на рис. 4.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Кинетическая теория испарения, развитая Больцманом, Дитеричи, Егером, Оннесом, Къезомом и Фойгтом, была компетентно обобщена Елиным [30]. Траутц [31] установил связь давления пара с другими свойствами конденсированной фазы. Однако во всех этих ранних теориях выражение для энергии ограничивалось тремя квадратичными членами. В то же время представляется в высшей степени вероятным, что даже для одноатомных жидкостей необходимо учитывать шесть квадратичных членов. Точно так же можно считать почти не подлежащим сомнению, что переход сложной молекулы в парообразное состояние может произойти только в том случае, если требующаяся критическая энергия выражается еще большим числом таких членов [32]. Как и при термодинамическом рассмотрении, в простейшем для изучения случае пар настолько разрежен, что с полным основанием можно использовать законы идеальных газов. Согласно дальнейшим допущениям, процесс конденсации не требует энергии активации, и каждое столкновение молекулы пара с поверхностью жидкости ведет к конденсации. Тогда, как показано в гл. II, число молекул, конденсирующихся на единице площади в единицу времени, равно

$$n_{G\bar{v}} = (p/kT) (kT/2\pi\mu)^{1/2} = p(2\pi\mu kT)^{-1/2},$$

где p — давление и μ — масса одной молекулы. Пусть на единице поверхности жидкости будет n_{σ} молекул, каждая из которых гармонически колеблется с частотой \bar{v} . Вероятность того, что в течение секунды находящаяся на поверхности молекула перейдет в паровую фазу, равна произведению \bar{v} на вероятность того, что молекула обладает достаточной энергией. Используя первый член уравнения (60) гл. II, находим число молекул, испаряющихся с единицы поверхности в единицу времени:

$$n_{\sigma\bar{v}} \frac{(\epsilon/kT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-\epsilon/kT},$$

причем $2s$ определяет число квадратичных членов в выражении для энергии активации ϵ . При равновесии обе скорости равны. Кроме того, поскольку энергия активации процесса конденсации равна нулю, энергия активации процесса испарения равна теплоте испарения (гл. XXII). Таким образом, получается следующее выражение для давления пара:

$$p = n_{\sigma} (2\pi\mu kT)^{1/2} \bar{v} (\lambda_s/kT)^{s-1} e^{-\lambda_s/kT} / (s-1)!. \quad (34)$$

Применяя далее уравнение Клаузиуса — Клапейрона и временно рассматривая n_{σ} и \bar{v} как величины, не зависящие от температуры, находим

$$\lambda_T = \lambda_s - \left(s - \frac{3}{2} \right) kT. \quad (34a)$$

Поэтому кинетическая интерпретация трех констант уравнения (16) оказывается следующей:

$$a = \lg [n_{\sigma} (2\pi\mu k)^{1/2} \bar{v} (\lambda_s/k)^{s-1} / (s-1)!], \quad (34б)$$

$$b = s - 3/2, \quad (34в)$$

и

$$c = \lambda_s/2, 303k = L_s/2, 303R. \quad (34г)$$

Таким образом, число s классических осцилляторов молекул, участвующих в испарении, равно 3 для большинства одноатомных жидкостей, перечисленных в табл. 8. По-видимому, это число сохраняется также и для F_2 , HCN и CF_4 . Легко заметить, что s довольно правильно увеличивается с возрастанием числа атомов в молекуле. Так, оно равно 4 для большинства двухатомных молекул, а также для CS_2 и $(CN)_2$. Для воды, двуокиси серы, хлороформа, метилгалогенидов и метилового спирта s равно 6, а для триметиламина — 9. Таким образом, простая теория ясно объясняет главные особенности эмпирического уравнения для давления пара. Особенно интересно, что для парафинов s равно $n+2$, а для нормальных одноосновных спиртов — $2n+4$, где n — число атомов углерода в молекуле. Возможно, молекулы перед испарением углеводорода расположены в плоскости поверхности жидкости, а молекула спирта перпендикулярна к ней.

В простых системах, содержащих симметричные молекулы, которые под действием потенциала Ми образуют гранецентрированные кубы, число молекул на единице поверхности жидкости n_{σ} равно $1/a^2$, где a — среднее расстояние между молекулами. В то же время из уравнения (51) гл. VII следует, что

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi a} \left(\frac{2mn\lambda_s}{3\mu} \right)^{1/2};$$

поэтому

$$p = \frac{kT}{v} \left(\frac{2mn}{3\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\lambda_s}{kT} \right)^{s-1/2} \frac{e^{-\lambda_s/kT}}{(s-1)!}, \quad (35)$$

где v — средний объем, приходящийся на молекулу жидкости. Если $s=1$, p пропорционально $\lambda_s^{1/2}$, как и было найдено в более старой теории Родебуша [33]. Если $s=3/2$, получаем уравнение

$$p = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{mn}{3} \right)^{1/2} \frac{\lambda_s}{v} e^{-\lambda_s/kT}, \quad (35а)$$

которое после подстановки постоянных величин можно записать в следующем виде:

$$\ln p \text{ (атм)} = 2,494 + \ln(mn) + \ln \left[\frac{L_s \text{ (кал/моль)}}{V_s \text{ (см}^3\text{/моль)}} \right] - \frac{L_s}{RT}.$$

Со значениями $m=6$ и n , лежащим между 9 и 12, получается в тех же единицах

$$\ln p = (6,628 \pm 0,145) + \ln(L_s/V) - L_s/RT. \quad (35б)$$

Можно также использовать и другие выражения для средней частоты \bar{v} .

Вернемся теперь к уравнению (34), оставив как n_{σ} , так и \bar{v} невычисленными, но добавив второй член сходящегося ряда [уравнение (60) гл. II]:

$$p = \frac{n_{\sigma} (2\pi\mu kT)^{1/2} \bar{v}}{(s-1)!} \left(\frac{\lambda_s}{kT} \right)^{s-1} \left[1 + (s-1) \left(\frac{kT}{\lambda_s} \right) \right] e^{-\lambda_s/kT}. \quad (35в)$$

В этом втором приближении уравнение приобретает вид

$$\ln p = \text{const} - \left(s - \frac{3}{2} \right) \ln T + (s-1) \left(\frac{kT}{\lambda_s} \right) - \frac{\lambda_s}{kT}.$$

В этой форме оно совпадает с уравнением, использованным недавно Михельсом и его сотрудниками для выражения зависимости от температуры давления пара жидких аргона, криптона, ксенона, азота, окиси углерода, двуокиси углерода и этилена [34].

ВЯЗКОСТЬ

Нет другого свойства жидкости, которому было бы уделено больше внимания, чем вязкости. Для измерения вязкости создан целый ряд остроумных приборов. Равным образом для ее теоретического истолкования нет недостатка в разнообразных теоретических представлениях.

Когда один слой жидкости равномерно движется относительно другого слоя, на него действует тангенциальная сила X , которая, как показал Ньютон, пропорциональна площади Ω слоя и градиенту скорости du/dz , измеренному в жидкости по нормали к направлению движения. Коэффициент пропорциональности η называется вязкостью. Таким образом, закон Ньютона для однородного течения в вязкой жидкости имеет вид

$$X = \eta \Omega (du/dz). \quad (\text{II}, 102)$$

Обратная величина вязкости называется текучестью φ :

$$\varphi = 1/\eta, \quad (36)$$

а частное от деления вязкости на плотность ρ носит название кинематической вязкости. В гл. II мы применяли закон Ньютона к вязкости газа, а теперь используем его для вывода закона Пуазейля.

ЗАКОН ПУАЗЕЙЛЯ

Рассмотрим течение жидкости в горизонтальной капиллярной трубке длиной L и одинаковым по всей длине радиусом R (рис. 5). Вся трубка находится в жидкости, за исключением правого конца, из которого жидкость вытекает. Пусть гидростатическое давление, действующее на левый конец трубки, превышает давление у правого конца (который обычно находится при атмосферном давлении) на $P \text{ дин}/\text{см}^2$. Рассматривая в жидкости цилиндр B , коаксиальный с капилляром, но меньшего радиуса r , найдем, что действующая на него гидростатическая сила равна $\pi r^2 P \text{ дин}$. Но, по закону Ньютона, сила вязкости равна $2 \pi r L \eta (du/dr)$, так как речь идет о площади боковой поверхности цилиндра $2 \pi r L$. Следует учитывать, что движение жидкости вдоль трубки происходит равномерно и ускорения отсутствуют, или, иными словами, сумма действующих сил равна нулю.

Отсюда

$$\pi r^2 P + 2 \pi r L \eta (du/dr) = 0,$$

или

$$du/dr = -Pr/2\eta L.$$

Таким образом, при $r \neq 0$ градиент скорости отрицателен, а в центре цилиндра он равен нулю. Интегрируя, получаем

$$u = -\frac{Pr^2}{4\pi L} + \text{const.}$$

Обычно допускают, что слой жидкости, непосредственно соприкасающийся со стенкой капилляра, неподвижен, т. е. $u = 0$ при $r = R$. Тогда

$$u = \frac{P(R^2 - r^2)}{4\eta L}.$$

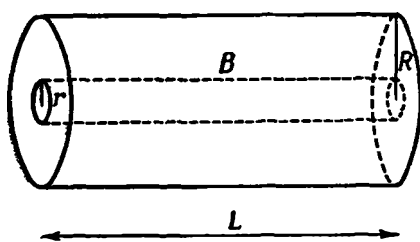
На рис. 6 показана зависимость u от r . В центре цилиндра скорость u имеет наибольшее значение, равное

$$u_m = PR^2/4\eta L.$$

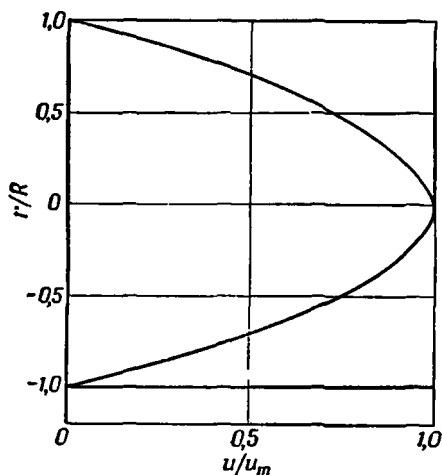
Полный объем жидкости, протекающей за время t секунд, равен

$$V = \int_0^R ut2\pi r dr = \pi PR^4 t / 8\eta L. \quad (37)$$

Полученное соотношение и является уравнением Пуазейля, который, проведя целый ряд исследований с кровью, экспериментально установил, что объем жидкости, протекающий через капилляр, пропорционален давлению, времени и четвертой степени радиуса и обратно пропорционален длине капилляра. В теоретическом выводе Видемана [35], опубликованном на десять лет позже, было показано, что эмпирическая постоянная Пуазейля равна $\pi/8\eta$.



Р и с. 5.



Р и с. 6. Зависимость скорости u ламинарного потока от расстояния r от оси цилиндра радиуса R .

Согласно этой теории, коэффициент вязкости не должен зависеть от градиента концентрации и скорости течения. Первый вывод был подтвержден [36] при изменении градиента концентрации в 10^5 раз, но второй вывод оказывается неверным, когда $2R\varrho u/\eta$ превышает 2000 [37]. Когда эта безразмерная величина, известная под названием числа Рейнольдса, превосходит указанный предел, ламинарный поток превращается в турбулентный [38].

ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Время, необходимое для протекания одинаковых объемов V различных жидкостей в одном и том же аппарате с постоянными R и L , должно быть прямо пропорционально P . При использовании одной и той же разности уровней P в свою очередь прямо пропорционально плотности ϱ жидкости. В этом случае

$$\eta = K\varrho t, \quad (37a)$$

где K зависит только от размеров сосуда. На этом соотношении основан вискозиметр Оствальда (рис. 7), использовавшийся в большинстве исследований вязкости жидкостей*. Здесь t представляет собой время, необходимое для вытекания через капилляр объема жидкости, заключенного между двумя метками A и B .

Вискозиметр другого типа, а именно вискозиметр с падающим шариком, дает правильные результаты лишь в том случае, когда диаметр вертикальной трубки не менее чем в 20 раз больше диаметра падающего шарика. Уравнение движения частицы с массой m , подвергающейся действию движущей силы f и силы вязкости, изменяющейся прямо пропорционально скорости u , имеет вид $m(du/dt) = f - Cu$, а предельная скорость равна $v = f/C$. Если частица, представляющая собой сферу с радиусом r и плотностью ρ_0 , падает в среде с плотностью ρ , то движущая сила $f = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_0 - \rho)g$, а $C = 6\pi\eta r$, согласно закону Стокса [40]. Тогда

$$\eta = 2r^2(\rho_0 - \rho)g/9v.$$

Подробное описание методов работы с цилиндрическим и шариковым вискозиметрами читатель может найти в цитированных выше монографиях.

Как было установлено, вязкость жидкости при обычных условиях от 25 до 75 раз превышает вязкость пара этой жидкости. Вязкость увеличивается с ростом давления и уменьшается с повышением температуры. Изучение действия замещения атомов водорода в молекуле показывает [41], что введение полярных групп заметно изменяет вязкость жидкостей. Так, вязкость анилина в 6 раз больше, чем вязкость бензола. При замещении водородного атома в метильной группе толуола или нормального пентана на гидроксильную группу вязкость возрастает соответственно в 9 и 17 раз. Глицерин при 298,1° К в 340 раз более вязок, чем нормальный пропиловый спирт; глюкоза, переохлажденная до той же температуры (298,1° К), имеет коэффициент вязкости, превышающий в $2 \cdot 10^{15}$ раз коэффициент вязкости нормального гексана. Современная классификация жидкостей на полярные, неполярные и ассоциированные появилась главным образом в результате относительно ранних работ по изучению вязкости. Среди многих интересных эмпирических соотношений отметим одно, согласно которому произведение вязкости и мольного объема постоянно для многих классов неассоциированных жидкостей [42]:

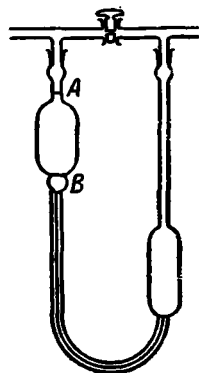
$$\eta V_m = K. \tag{38}$$

Численное значение $K \cdot 10^5$ для сероуглерода, бензола и некоторых неполярных жидкостей при обычных температурах равно $5,6 \pm 1,3$; для воды, спиртов и карбоновых кислот K больше этой величины приблизительно в 100 раз.

Многие исследователи [43], первым из которых был, по-видимому, де-Гусман [44], предложили следующее соотношение для зависимости вязкости от абсолютной температуры:

$$\eta = Ae^{B/RT}, \tag{39}$$

где B — положительная константа, которой можно приписать смысл энергии активации вязкости. Табл. 12 содержит опытные значения вязкости ртути [45], четыреххлористого углерода [46] и значения, вычисленные по уравнению (39) с использованием констант, найденных с помощью метода наименьших квадратов. В табл. 13 приведены некоторые численные значения A и B [47],



Р и с. 7. Вискозиметр Оствальда.

* О деталях калибровки прибора см. [39].

Таблица 12

Применение уравнения де-Гусмана (39) к вязкости некоторых жидкостей

Жидкость	t, °C	$\eta \times 10^8, \text{ г/см} \cdot \text{сек}$		
		по данным наблюдений	вычислено по уравнению (61)	равность
Hg	0	16,85	16,78	+0,07
	40	14,53	14,53	0
	80	13,03	12,99	+0,04
	120	11,89	11,89	0
	160	11,01	11,05	-0,04
	200	10,36	10,40	-0,04
	240	9,85	9,89	-0,04
	280	9,46	9,47	-0,01
	320	9,13	9,11	+0,02
	360	8,85	8,82	+0,03
CCl ₄	0	13,50	13,10	+0,31
	10	11,40	11,31	+0,09
	20	9,75	9,80	-0,05
	30	8,50	8,58	-0,08
	40	7,51	7,57	-0,06
	50	6,70	6,72	-0,02
	60	6,02	6,02	0
	70	5,39	5,41	-0,02

а также дана оценка возможных ошибок в определении B . В общем, следует признать, что уравнение де-Гусмана не применимо к полярным жидкостям. Критический анализ показывает также непригодность этого уравнения для описания с достаточной точностью опытных вязкостей и в случае неполярных жидкостей. Так, например, постоянная B для сероуглерода оказывается при точном определении по уравнению (46) линейно возрастающей с температурой:

$$B = 390 + 3T. \quad (40)$$

Уравнение для вязкости принимает тогда вид

$$\eta = K T^{-3/2} e^{B_0/RT}. \quad (41)$$

Здесь K и B_0 не зависят от температуры.

Среди 87 жидкостей, вязкости которых были тщательно измерены Торпом и Роджером, находится и нормальный октан — неполярная жидкость, изученная в наиболее широком интервале температур. Для этого случая температурную зависимость вязкости записывают в виде

$$\ln \eta = K - (3,42/R) \ln T + 1080/RT, \quad (42)$$

где K — константа. Таким образом, точные работы по измерению вязкости показывают, что она изменяется с температурой так же, как и давление пара или скорость химической реакции (гл. XX). Вследствие температурной зависимости константы B уравнения де-Гусмана между ней и скрытой теплотой плавления L_m [48] не наблюдается определенного соотношения. Так, отношение L_m/B хотя и близко к единице для ртути, олова, хлористого водо-

Таблица 13

Вязкость η некоторых жидкостей и константы уравнения
 $\eta = Ae^{B/RT}$

Жидкость	$\eta \times 10^8$ при 298,16°К. г/см·сек	A, г/см·сек	B, кал/г-моль
He II	1,12	$1,187 \cdot 10^{-3}$	-20,7
Hg	15,28	$5,41 \cdot 10^{-3}$	+615
Sn	59,67	$4,36 \cdot 10^{-3}$	1550 ± 12
Pb	464	$2,28 \cdot 10^{-3}$	3150 ± 700
Cl ₂	3,40	$7,76 \cdot 10^{-4}$	875
Br ₂	9,55	$4,92 \cdot 10^{-4}$	1758
I ₂	56,94	$11,08 \cdot 10^{-4}$	2334
HCl	2,60	$9,95 \cdot 10^{-4}$	570
AgCl	1120	$1,775 \cdot 10^{-3}$	3820 ± 430
AgBr	3273	$1,321 \cdot 10^{-3}$	4630 ± 140
AgJ	8056	1,683·10	5020 ± 930
CS ₂	3,636	$4,743 \cdot 10^{-4}$	1207 ± 36
NO ₂	4,065	$2,005 \cdot 10^{-4}$	1783
CHCl ₃	5,50	$5,64 \cdot 10^{-4}$	1350 ± 240
CCl ₄	9,21	$1,664 \cdot 10^{-4}$	2375 ± 5
C ₂ H ₂ Cl ₄	16,4	$1,047 \cdot 10^{-4}$	2990 ± 30
(CH ₃) ₂ CO	3,16	$2,12 \cdot 10^{-4}$	1660 ± 60
n-C ₅ H ₁₂	2,294	$1,793 \cdot 10^{-4}$	1510 ± 38
n-C ₆ H ₁₄	3,12	$1,218 \cdot 10^{-4}$	1660 ± 5
CH ₃ OH	5,56	$8,65 \cdot 10^{-5}$	2465 ± 40
C ₂ H ₅ OH	11,0	$4,65 \cdot 10^{-5}$	3225 ± 130
n-C ₃ H ₇ OH	19,8	$1,46 \cdot 10^{-5}$	4270 ± 280
C ₃ H ₅ (OH) ₂	6700	$8,65 \cdot 10^{-10}$	13500
CH ₃ COOH	11,5	$1,305 \cdot 10^{-4}$	2650 ± 40
C ₆ H ₆	6,06	$4,915 \cdot 10^{-5}$	2850 ± 240
C ₆ H ₅ CH ₃	5,54	$1,515 \cdot 10^{-4}$	2130 ± 20
C ₆ H ₅ COCH ₃	16,7	$1,09 \cdot 10^{-4}$	2980 ± 640
C ₆ H ₅ NO ₂	18,7	$1,10 \cdot 10^{-4}$	3040 ± 170
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	50,1	$7,16 \cdot 10^{-6}$	5240 ± 440
C ₆ H ₅ NH ₂	36,6	$6,56 \cdot 10^{-6}$	5330 ± 10

рода, сероуглерода и уксусной кислоты, но составляет всего 0,24 для четыреххлористого углерода и достигает 1,59 для иода.

Вязкость любой жидкости зависит от ее объема. По Бачинскому [49, 50], она представляет собой функцию только объема и поэтому не зависит ни от температуры, ни от давления, если только они не влияют на объем. Формула Бачинского, выраженная через удельный v или мольный V объемы, т. е.

$$\eta = \frac{c}{v - \omega} = \frac{C}{V - \Omega}, \quad (43)$$

содержит, кроме объема, только константы. Согласно этой формуле, мольный объем жидкости должен находиться в линейной зависимости от ее текучести. Хотя это очень близко к истине в случае бензола и некоторых других неполярных жидкостей, для которых Ω равно $1,21 V_0$, все же формула не пригодна, как и уравнение де-Гусмана, для описания точных данных. Например,

Определение энергии активации вязкости

Жидкость	T, °K	$\alpha \times 10^4$, град ⁻¹	$\beta \times 10^{12}$, см ² /дин	$\left(\frac{d \ln \eta}{dP}\right)_T \times 10^{11}$, см ² /дин	B_P	$RT^2 \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{d \ln \eta}{dP}\right)_T$, кал/г-моль	B_V	
Hg	303,1	1,8103	3,856	2,230	575 (615)	191	384 (424)	
	348,1	1,8003	4,070	2,220		237	308 (378)	
CS ₂	303,1	11,96	95,08	43,31	1 344 (1299)	995	349 (304)	
	348,1	12,65	128,7	51,64		(1434)	1222	122 (212)
	273,1	11,54	77,73	50,94	1 331 (1209)	1121	210 (88)	
	293,1	11,82	88,94	46,36		(1269)	1052	279 (217)
	313,1	12,11	101,7	42,61		(1329)	988	343 (341)
CCl ₄	303,1	12,40	114,6	91,6 (3)	2 575 (2375)	1810	765 (565)	
	348,1	13,72	170,0	106,8		2076	499 (299)	
n-C ₆ H ₁₂	303,1	17,86	216,4	90,38	2 027 (1510)	1361	666 (149)	
	348,1	19,49	309,9	102,1		(1663)	1546	481 (117)
H ₂ O	273,1	-0,309	49,60	-18,97	5 080	17,5	5 062,5	
	303,1	+2,937	44,17	+4,660	3 870	57	3 813	
	348,1	+6,125	44,96	+6,885	3 160	226	2 934	
CH ₃ OH	303,1	10,99	127,8	50,47	2 477 (2465)	792	1 685	
	348,1	10,81	169,7	48,60		745	1 732	
C ₃ H ₈ (OH) ₃	303,1	2,599	25,07	64,79	12 760 (13 500)	1226	11 534	

в случае нормального октана молярный объем не является линейной функцией текучести, но может быть с достаточной точностью воспроизведен квадратным уравнением

$$V = 146,25 + 9,218 \cdot 10^{-2} \varphi - 2,467 \cdot 10^{-5} \varphi^2. \quad (44)$$

Бингхем [45] и Маклеод [51] дали более точные выражения для вязкости через свободный объем.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОСТИ

Ртуть имеет при 75° С и давлении 2000 кг/см² тот же объем, что и при 30° С и 1 атм, но ее вязкость при более высокой температуре меньше на 8% [52]. Это доказывает, что вязкость ртути не является функцией только объема. К такому же результату можно прийти и другим путем.

Предположим, что вязкость жидкости при данной температуре можно одинаково хорошо выразить как в виде функции объема, так и в виде функции давления. Тогда ради удобства можно определить энергию активации вязкости как

$$B_V = -RT^2 \left(\frac{d \ln \eta}{dT} \right)_V, \quad (45)$$

и аналогичную величину в виде

$$B_P = -RT^2 \left(\frac{d \ln \eta}{dT} \right)_P. \quad (46)$$

Из этих выражений с помощью общеизвестных термодинамических методов получаем соотношение

$$B_V = B_P - RT^2 \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{d \ln \eta}{dP} \right)_T, \quad (47)$$

которое применим здесь к различным жидкостям. Коэффициенты расширения α и сжатия β (третий и четвертый столбцы табл. 14) должны соответствовать температурам, при которых измерены производные $(d \ln \eta / dP)_T$. Их можно получить путем интерполяции из эмпирических уравнений. В целях использования обычных коэффициентов расширения и сжатия, относящихся к атмосферному давлению, производные $(d \ln \eta / dP)_T$ были графически экстраполированы от высоких давлений; полученные значения приведены в пятом столбце. Теплота вязкости при атмосферном давлении (шестой столбец), выведенная из вязкостей, полученных в опытах по изучению влияния давления, отличается от теплоты, найденной непосредственно при атмосферном давлении и обычно превышает ее (значения последней приведены в скобках). Полученные таким образом значения B_V (последний столбец) для семи изученных жидкостей оказались положительными и меньшими, чем значение B_P даже тогда, когда, как в случае воды, область исследования включает отрицательные коэффициенты расширения. Поэтому общим правилом является то, что температура меньше влияет на вязкость при постоянном объеме, чем при постоянном давлении, но, насколько можно судить по имеющимся экспериментальным данным, знак температурного коэффициента в обоих случаях одинаков. Исключение составляет, по-видимому, метиловый спирт, когда B_V уменьшается с повышением температуры.

Важнейший результат этих расчетов, который следует из итоговой табл. 15, состоит в том, что в пределах ошибок опыта B_V равно $1/2 RT$. Итак, вязкость жидкостей при постоянном объеме изменяется обратно пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры:

$$\eta_V = C(V) T^{-1/2}. \quad (48)$$

Таблица 15

Энергия активации вязкости
некоторых жидкостей при 325,6° К

Жидкость	B_V , кал/моль
Hg	370 ± 70
CS ₂	270 ± 150
CCl ₄	530 ± 230
n-C ₆ H ₁₂	350 ± 240

В упомянутых ранее опытах Бриджмена $(T_2/T_1)^{1/2}$ составляет 0,93, а $\eta_1/\eta_2 = 0,92$. Комбинируя это соотношение с термодинамическим выражением

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (49)$$

видим, что

$$\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{2T} + \alpha \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \ln V}\right)_T. \quad (50)$$

Таким образом, главную причину уменьшения вязкости жидкостей при нагревании можно приписать увеличению объема. Используя уравнение (46), получаем зависимость C от V :

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{1}{2} \frac{B_P}{RT}. \quad (51)$$

Установлено, что при температуре 326° К правая часть уравнения изменяется для различных жидкостей от -3 до -7 . Если уравнение (48) правильно, то C должно изменяться обратно пропорционально объему, возведенному в некоторую высокую степень. Если, однако, видимое уменьшение B_V с повышением температуры является истинным, его знак и величина указывают на обращение температурного коэффициента вязкости при температурах, близких к критической точке*.

Все же до тех пор пока не будет получено большее по сравнению с имеющимися в настоящее время количество точных данных, нельзя надеяться на вывод правильных законов в области вязкости жидкостей. В ходе последующего изложения будет рассмотрена динамическая теория этого явления.

ТЕОРИЯ МАКСВЕЛЛА**

«Явления вязкости во всех телах можно описать независимо от гипотез следующим образом.

Деформация*** какого-либо рода, которую можно обозначить через s , появляется в теле в результате смещения.

Таким образом, возбуждается состояние напряжения**** или появляется упругая сила, которую обозначим через f . Соотношение между напряжением и деформацией можно записать в виде

$$f = \epsilon s, \quad (52)$$

где ϵ — модуль упругости***** для данного вида деформации. В твердом теле

* О более поздних работах по вязкости жидкостей при постоянном объеме см. [53].

** Этот раздел цитируется дословно из работы Максвелла [54]. Однако здесь приняты обозначения f , ϵ , s и τ вместо употребляемых Максвеллом F , E , S и T , так как последние буквенные обозначения в настоящее время применяются почти исключительно в термодинамике.

*** Деформация выражается относительной величиной. Так, если длина проволоки L возрастает на величину l , деформация равна l/L ; при сжатии тела объемом V на dV деформация составит $-dV/V$.

**** Напряжение, представляющее собой силу на единицу площади, идентично с давлением или растяжением, если действует нормально, и с сдвигающим усилием, если действует тангенциально.

***** Если сжатие записывается в виде dP , то это означает избыток давления над давлением в отсутствие деформации; s , как установлено выше, равно $-dV/V$; ϵ в этом слу-

при отсутствии вязкости f будет оставаться равным ϵs , и

$$\frac{df}{dt} = \epsilon \frac{ds}{dt} . \tag{53}$$

Если, однако, тело вязко, то f не остается постоянным, но уменьшается со скоростью, зависящей от величины f и природы тела. Предположив, что эта скорость пропорциональна f , можем написать уравнение

$$\frac{df}{dt} = \epsilon \frac{ds}{dt} - \frac{f}{\tau} , \tag{54}$$

эмпирически описывающее* подобного рода явления. Если ϵ постоянно, то

$$f = \epsilon s e^{-t/\tau} . \tag{55}$$

Из сказанного следует, что f медленно исчезает, поэтому, если тело предоставлено само себе, оно постепенно теряет внутреннее напряжение, а давления в конце концов распределяются так же, как и в находящейся в покое жидкости.

Если ds/dt постоянно, т. е. если имеет место равномерное движение тела, все время увеличивающее смещение, то уравнение

$$f = \epsilon \tau \frac{ds}{dt} + K e^{-t/\tau} \tag{56}$$

показывает, что f стремится к постоянному значению, зависящему от скорости смещения**. Величину $\epsilon \tau$, на которую необходимо умножать скорость смещения для получения силы (действующей на единицу площади), можно назвать коэффициентом вязкости. Этот коэффициент представляет собой произведение модуля упругости ϵ и времени τ , которое можно назвать временем релаксации упругих сил***. В подвижных жидкостях τ равно очень малой доле секунды, а ϵ трудно поддается измерению. В случае вязких твердых тел τ может составлять несколько часов или дней; в этом случае ϵ измерить легко.

Таким образом, согласно Максвеллу, явление вязкости состоит в том, что реакция материала, представляемая деформацией, на механическое воздействие, представляемое напряжением (давлением), не мгновенна, а происходит через некоторый интервал времени, равный приблизительно τ . Основным уравнением Максвелла является соотношение

$$\eta = \epsilon \tau . \tag{57}$$

Для идеального газа $\epsilon = P$; отсюда

$$\eta = P \tau = nkT \tau . \tag{58}$$

Комбинируя это выражение с уравнением (104) гл. II, получаем

$$\tau = \frac{m \lambda c}{2kT} . \tag{59}$$

чае определяет сопротивление сжатию или объемную упругость (она, очевидно, обратна изотермической сжимаемости). Отношение напряжения к деформации, когда объем не изменяется, называется модулем жесткости.

* Если в среде имеют место неодинаковые давления, то, как показано позже, это предположение вытекает как следствие кинетической теории.

** Константа K равна, очевидно, $f_0 - \epsilon \tau (ds/dt)$, где f_0 — начальное напряжение.

*** Из уравнения (55) видно, что f по истечении времени τ и f в начальный момент находятся в соотношении $f_\tau/f_0 = 1/e$. Отсюда τ представляет собой время, необходимое для того, чтобы напряжение уменьшилось до $1/e$ части своего начального значения. В ином представлении $\tau = 1/k_1$, где k_1 — константа первого кинетического порядка скорости уменьшения напряжения. Время уменьшения напряжения наполовину равно $t_{1/2} = \tau \ln 2$.

Среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой в секунду, составляет

$${}_1Z_n = c/\lambda. \quad (\text{II}, 92)$$

Отсюда

$$\tau = \frac{4}{\pi {}_1Z_n}. \quad (60)$$

Таким образом, в идеальном газе время релаксации близко к времени, протекающему между двумя последовательными столкновениями, или к времени прохождения одного среднего свободного пути. Из опытных данных по вязкости азота (табл. 7, гл. XIV) видим, что τ для этого газа равно при стандартных условиях $1,65 \cdot 10^{-10}$ сек. Это настолько малая величина, что «жесткость газа нельзя наблюдать непосредственно, так как молекулы все время отклоняются при столкновениях от прямолинейного направления движения и таким образом выравнивают давление во всех направлениях. Скорость такого выравнивания велика, но не бесконечна; поэтому остается некоторое неравенство давления, обуславливающее явление вязкости» [54].

В твердых телах в отличие от жидкостей постоянное напряжение вызывает постоянную деформацию, а в жидкостях — деформацию, линейно увеличивающуюся с течением времени. К этому выводу можно прийти, если в уравнениях (53) и (54) положить df/dt равным нулю. Легко видеть, что в первом случае и ds/dt также будет равно нулю, т. е. деформация будет постоянна. Во втором случае скорость изменения деформации при постоянном напряжении дается соотношением

$$\frac{ds}{dt} = \frac{f}{\varepsilon \tau} = \frac{f}{\eta}. \quad (61)$$

Неравенство давлений, с которым Максвелл связывает явление вязкости, сопровождается неравенством молекулярных концентраций. Поэтому время релаксации равно обратной величине константы скорости первого порядка — процесса исчезновения флуктуаций молекулярных концентраций.

РАЗЛИЧНЫЕ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Основные черты проблемы вязкости проясняются в свете теорий броуновского движения, развитых Эйнштейном, Смолуховским и Ланжевеном (гл. II). Эти теории приводят к одному и тому же соотношению между коэффициентом диффузии D и сопротивлением C :

$$D = kT/C.$$

Если молекулы шарообразны, то C , согласно закону Стокса, равно $3\pi\eta r$, так что

$$\eta = \frac{kT}{3\pi\sigma D}. \quad (62)$$

В свою очередь диффузия является кинетическим процессом, вероятно, требующим энергии активации, как это следует из уравнения (47) гл. XV, которое ведет к следующему результату:

$$\eta = \frac{kT}{9a\sigma} \left(\frac{m}{3\lambda_0} \right)^{1/2} e^{\varepsilon/kT}. \quad (63)$$

Это уравнение показывает, почему η первоначально увеличивается с ростом температуры, но оно слишком просто, чтобы полностью объяснить все опытные данные.

Диффузия и вязкость обладают некоторыми общими чертами, однако в целом они имеют больше различий, чем сходства; именно диффузия является мерой тенденции системы к увеличению неупорядоченности; вязкость же, пропорциональная силе, препятствующей диффузии, представляет собой меру стремления системы стать более упорядоченной.

Давно показано [55], что уравнение вязкости, выведенное для газов:

$$\eta = \frac{1}{2} m n \lambda c, \tag{II,104}$$

формально сохраняет значение и для жидкостей при соответствующем выражении для среднего свободного пути. Если λ , определенное обычным образом ($\lambda = c/Z$), связано со вторым средним свободным пробегом соотношением

$$\lambda \lambda' = \sigma^2/3, \tag{64}$$

то получается [56], что

$$\eta = m n \sigma^2 c / 6 \lambda'. \tag{65}$$

В дальнейшем будет показано, что при беспорядочном движении среднее время пребывания частицы в каком-либо разрешенном положении равно времени, необходимому для ее перехода в следующее разрешенное положение. Рассмотрим частицу, находящуюся в начале координат ($x=0$), когда $t=0$. В промежуток времени λ/c она переместится от исходного положения на расстояние λ . В конце этого промежутка времени вероятность нахождения частицы в исходном положении равна нулю, а вероятность ее нахождения справа на расстоянии λ равна $1/2$ и слева на расстоянии λ — также $1/2$, так как оба направления движения равновероятны. В течение следующего промежутка времени λ/c частица может продвинуться дальше от исходной точки или же может вернуться обратно в исходное положение.

Таблица 16

Вероятность нахождения частицы в различных положениях в различные моменты времени при беспорядочном движении

Положение	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
Время от начала отсчета	p_{-4}	p_{-3}	p_{-2}	p_{-1}	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
λ/c	0	0	0	$1/2$	0	$1/2$	0	0	0
$2\lambda/c$	0	0	$1/4$	0	$2/4$	0	$1/4$	0	0
$3\lambda/c$	0	$1/8$	0	$3/8$	0	$3/8$	0	$1/8$	0
$4\lambda/c$	$1/16$	0	$4/16$	0	$6/16$	0	$4/16$	0	$1/16$

В табл. 16 приведены вероятности различных положений через разные промежутки времени. Среднее значение p_0 вероятности того, что частица попадет в исходную позицию, составляет $1/2$ в течение первого промежутка времени и $1/4$ в течение второго. Таким образом, среднее время пребывания в исходном положении в течение двух первых промежутков времени составляет

$$\tau = \frac{\sum \tau_i p_i}{\sum p_i} = \frac{(\lambda/c)(1/2) + (\lambda/c)(1/4)}{(1/2) + (1/4)} = \frac{\lambda}{c} \tag{66}$$

и равно среднему времени перехода из одного положения в соседнее.

При подстановке $\lambda = ct$ в уравнение (104) гл. II получаем соотношение

$$\eta = \frac{4}{\pi} n k T \tau. \tag{67}$$

идентичное уравнению Максвелла (58), если допустить, что время релаксации по Максвеллу в $4/\pi$ раз больше времени релаксации, определенного по уравнению (67). Как указал Френкель [57] вследствие того, что энергетическая яма с повышением температуры становится менее глубокой, среднее время пребывания в ней молекулы уменьшается с ростом температуры согласно эмпирическому уравнению

$$\tau = \tau_0 e^{W/kT},$$

где W — положительная величина, которая, как показывают опытные данные, линейно уменьшается при повышении температуры. Таким образом, уравнение Френкеля принимает вид

$$\eta = \frac{4}{\pi} nkT \tau_0 e^{W/kT}. \quad (68)$$

Во многие уравнения вязкости входит число столкновений Z , испытываемых одной молекулой в секунду ($Z = c/\lambda$). Таким образом, для газов получается

$$\eta = \frac{1}{2} mn\lambda c = \frac{1}{2} mnc^2/Z = \frac{4}{\pi} \frac{nkT}{Z}. \quad (69)$$

Если учитываются только упругие соударения, происходящие с энергией, не меньшей ε , то (см. гл. II)

$$Z = Z_0 e^{-\varepsilon/kT},$$

где Z_0 — общее число соударений, и, следовательно,

$$\eta = \frac{4}{\pi} \frac{nkT}{Z_0} e^{\varepsilon/kT} = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2} e^{\varepsilon/kT}. \quad (70)$$

Согласно этому уравнению, вязкость сначала уменьшается с повышением температуры, затем достигает минимального значения, когда $\varepsilon = (1/2) kTm$, и после этого начинает увеличиваться. Следовательно, уравнение такой формы в состоянии полностью описать всю область существования жидкости.

Теории вязкости были построены также на основе величин частоты колебания молекул ν , которую с достаточной для наших целей точностью можно определить следующим образом:

$$\nu = \frac{1}{2} Z = c/2\lambda. \quad (71)$$

Сочетание последнего соотношения с уравнением (104) гл. II приводит к выражению

$$\eta = mn\lambda^2 \nu. \quad (72)$$

Молекулярная концентрация n принималась равной $2/\lambda^2 a$, где a — расстояние между молекулами [58] или $4/3\pi\lambda^2\sigma$ [59]. Отсюда

$$\eta = 2m\nu/a, \quad (73)$$

или

$$\eta = 4m\nu/3\pi\sigma. \quad (74)$$

Согласно любому из этих допущений, вязкость должна быть прямо пропорциональна частоте колебания, а не обратно пропорциональна ей, как это следует из уравнения (69), которое можно теперь записать в такой форме:

$$\eta = \frac{2}{\pi} \frac{nkT}{\nu}. \quad (75)$$

Возникающее здесь противоречие имеет довольно большое значение, так как позволяет разделить теории вязкости на два класса. Ниже мы обсудим по одному примеру каждого из этих классов. Согласно теории Максвелла, η должно меняться так же, как упругость. Если уподобить последнюю давлению, как это имеет место в случае идеального газа, то получатся уравнения, в которых η изменяется обратно частоте колебаний. Однако представляется более обоснованным приравнять упругость жидкости обратной величине ее сжимаемости β . Но $1/\beta$, как известно, изменяется как v^2 , так что η должно меняться как $v^2\tau$. На самом деле если молекулы жидкости уподобляются гармоническим осцилляторам, то, по крайней мере для области, близкой к точке плавления, получается

$$\eta = \pi^2 a^2 m n v / 3. \quad (76)$$

Так как n обратно пропорционально a^3 , вязкость должна изменяться обратно пропорционально a и прямо пропорционально v , как это и следует из уравнений (73) и (74).

ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПО АНДРАДЕ

Теория вязкости Андраде рассматривает жидкость как систему осцилляторов. Каждое колебание, происходящее под прямым углом к направлению течения, переносит некоторое количество движения путем соприкосновения колеблющейся молекулы с молекулами, лежащими в соседних плоскостях, удаленных на расстояние

$$z = \kappa_1 a.$$

Здесь a — среднее расстояние между молекулами, а κ_1 — структурная константа. Средняя площадь ω , приходящаяся на одну молекулу, равна

$$\omega = \kappa_2 a^2,$$

где κ_2 также структурная константа. В работе Андраде обе эти константы положены равными единице, что отвечает принятой им решетке типа каменной соли. Разность x — компонент скорости молекул в соседних плоскостях равна $z(du/dz) = \kappa_1 a(du/dz)$, где du/dz — градиент скорости, измеренный в перпендикулярном к ним направлении. Таким образом, количество движения, переносимое одной молекулой с массой m , составляет $m(du/dz)\kappa_1 a$. Перенос совершается $2v$ раз в секунду для каждой из $1/\kappa_2 a^2$ молекул, находящихся на единице поверхности. Следовательно, скорость переноса количества движения через единицу площади равна

$$\frac{2v}{\kappa_2 a^2} m \left(\frac{du}{dz} \right) \kappa_1 a,$$

а соответствующая скорость при градиенте, равном единице, т. е. вязкость, составит

$$\eta = 2 \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right) \frac{mv}{a}. \quad (77)$$

В случае граншентрированного размещения $\kappa_1 = 1/\sqrt{2}$, а $\kappa_2 = 1$, так что

$$\eta = \sqrt{2} (mv/a). \quad (77a)$$

Для решетки типа каменной соли структурные константы равны единице, вследствие чего вновь получается уравнение (73).

Используя частоты, найденные из теплоемкостей и сжимаемостей твердых тел, Андраде рассчитал вязкость жидких водорода, кислорода, галогенов, а также некоторых металлов, получив величины, удовлетворительно согласующиеся с опытными.

Андрате допускает, что ν не зависит от a и что влияние температуры можно представить множителем типа бoльцмановского с отрицательной энергией, изменяющейся обратно пропорционально удельному объему. Выведенное этим исследователем уравнение вязкости имеет вид

$$\eta = j\rho^{1/3}e^{c\alpha/T}, \quad (78)$$

где ρ — плотность, а j и c — эмпирические константы. Значения, вычисленные по этому уравнению были сопоставлены с экспериментальными вязкостями 93 жидкостей. Уравнение, приведенное здесь, лучше соответствует имеющимся данным чем уравнение, содержащее ρ в степени $1/6$ в первом члене и в степени 2 — во втором. Вязкости жидкостей, за исключением содержащих гидроксильную группу, описываются этим уравнением с отклонениями, составляющими менее 1% от наблюдаемой величины. В табл. 17 приведены некоторые значения j и c . Постоянная c связана со второй константой де-Гусмана B через коэффициент объемного расширения α , молекулярный вес M и молярный объем V :

$$B = RT^2 \left(\frac{d \ln \eta}{dT} \right)_P = \frac{RMc}{V} (1 + \alpha T) + \frac{1}{3} RT^2 \alpha. \quad (79)$$

Таблица 17

Константы j и c уравнения вязкости Андрате (78) и значения констант A и B уравнения (39)

Жидкость	$j \times 10^4$	c	$A \times 10^4$, г/см·сек	B , кал/г·моль
Hg	24,67	21,0	56,63	597
Cl ₂	11,53	197	9,06	841
Br ₂	7,08	213	5,05	1799
CS ₂	7,29	356	5,05	1204
CCl ₄	3,97	560	1,66 ₃	2418
CH ₃ OH	2,69	1172	0,239	2730
C ₂ H ₅ OH	1,76	1586	0,313	3418
C ₂ H ₅ Br	5,46	378	6,55	1472
C ₃ H ₅ OH	1,33	1609	0,188	3684
(CH ₃) ₂ CO	4,91	720	2,71	1559
(C ₂ H ₅) ₂ O	4,44	728	3,08	1419
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	4,34	855	2,235	1482
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	4,55	929	2,297	1645
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	4,53	990	2,34	1765
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	4,37	1098	2,15	1999
C ₆ H ₆	3,46	996	1,19,	2372
C ₆ H ₅ F	5,14	695	2,42	1915
C ₆ H ₅ Cl	5,48	703	3,02	1972
C ₆ H ₅ Br	5,71	563	3,48	2099
C ₆ H ₅ J	5,47	516	3,30	2325

Связь между первой константой де-Гусмана A и константой Андрате j несколько более сложна. Здесь можно ограничиться рассмотрением лишь численных результатов (табл. 17). Внешнее электрическое поле, будучи наложенным в направлении течения, не влияет на вязкость, но если жидкость полярна, а поле действует в поперечном направлении, то имеет место заметный эффект [60].

ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПО ЭЙРИНГУ

Эйринг подошел к решению поставленной задачи с точки зрения химической кинетики, рассматривая вязкое течение как ряд переходов из одного положения равновесия в другое через энергетические барьеры. Пусть λ выражает среднее расстояние между соседними положениями равновесия в направлении потока, а λ' — среднее расстояние между соседними слоями. Последнее уже было обозначено нами через z или ka . Пусть, далее, ω , как и в предыдущей теории, является средней площадью, приходящейся на одну молекулу в плоскости их течения. Молекулярная концентрация равна

$$n = 1/\lambda'\omega.$$

Уравнение Ньютона $\eta = (X/\omega)(dz/du)$ можно представить в таком виде

$$\eta = \frac{X}{\omega} \frac{\lambda'}{\Delta u},$$

где X — тангенциальная сила, действующая на одну молекулу, а Δu — приращение скорости, отсчитываемое в направлении движения молекулы в данной плоскости, по сравнению с соответствующей компонентой скорости движения молекулы в соседней плоскости, находящейся на расстоянии λ' . Эйринг утверждает, что $\Delta u/\lambda'$ можно рассматривать как общую вероятность \bar{v} того, что молекула в течение 1 сек переместится на расстояние λ в направлении течения, т. е. что $dz/du = (dz/dx)(dx/du)$, или

$$\eta = \frac{X}{\omega \bar{v}} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right).$$

Если молекула колеблется относительно положения равновесия с частотой ν , то в секунду она преодолевает барьеры в правую и левую стороны соответственно следующее число раз:

$$\nu_+ = \nu e^{-E_+/kT} \quad \text{и} \quad \nu_- = \nu e^{-E_-/kT}.$$

Здесь E_+ и E_- — критические энергии для обоих процессов. Если на каждую частицу действует в положительном направлении постоянная сила X , то приращение энергии частицы при ее смещении вправо на расстояние dx составит $-X dx$. Отсюда, обозначая через E дополнительную энергию, необходимую смещающейся молекуле, получаем $E_+ = E - X dx$ и $E_- = E + X dx$. Таким образом, мы приходим к соотношениям

$$\nu_+ = \nu e^{-E/kT} e^{+X dx/kT}$$

и

$$\nu_- = \nu e^{-E/kT} e^{-X dx/kT}.$$

Эти соотношения показывают, как действующая сила способствует продвижению молекулы вправо и задерживает ее движение влево. Пусть X остается постоянной при прохождении расстояния λ . Тогда общая вероятность того, что молекула сместится в течение секунды в положительном направлении, равна

$$\bar{v} = \nu_+ - \nu_- = \nu e^{-E/kT} (e^{+X\lambda/kT} - e^{-X\lambda/kT}) = \nu e^{-E/kT} 2 \operatorname{sh}(X\lambda/2kT) \approx (\nu X\lambda/kT) e^{-E/kT}.$$

После исключения \bar{v} выражение для вязкости принимает вид

$$\eta = \frac{kT\lambda'}{\nu\omega\lambda^2} e^{E/kT} = \frac{nkT}{\nu} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 e^{E/kT}. \quad (80)$$

По существу, это соотношение совпадает с результатом, полученным Френкелем. Пренебрегая различием между λ и λ' и подставляя kT/h вместо ν ,

получаем [61]

$$\eta = n h e^{E/kT}. \quad (80a)$$

Или, используя мольный объем V_m , находим

$$\eta V_m = N_0 h e^{E/kT} = 3,98 \cdot 10^{-3} e^{E/kT}. \quad (81)$$

Этот интересный результат следует сравнить с эмпирическим уравнением (38), с уравнением (98) гл. XIV для сжатых газов и с численными значениями константы де-Гусмана A . Если проанализировать данные для жидкой ртути, откладывая $\lg(\eta V_m)$ против $1/T$, то можно прийти к выводу, что соотношение

$$\eta V_m = 8,52 \cdot 10^{-2} e^{581/RT}, \quad (82)$$

хорошо описывает опытные данные. Таким образом, в этом случае рассчитанное значение A оказывается в 21 раз больше опытного.

О выражении $\nu = kT/h$ более подробно сказано в гл. XXII; оно, как будет показано, выражает частоту перехода квантованных гармонических осцилляторов с большой частотой колебаний и средней энергией, близкой к нулю, в классические гармонические осцилляторы с пренебрежимо малой частотой колебаний и средней энергией kT . Однако нет доказательств, что эти состояния соответствуют молекулам жидкости соответственно в равновесном и переходном состояниях.

В то же время представляется более вероятным, что активированное состояние, через которое должна проходить молекула жидкости при движении из одного равновесного положения в другое, является состоянием сжатия и что действительное изменение в колебательном движении обратно тому, которое оправдывало бы применение выражения kT/h для средней частоты перехода.

ТЕОРИИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Ранее мы обсудили некоторые точные экспериментальные данные, касающиеся двух свойств жидкостей, а именно: давления пара и вязкости. Мы также познакомились в кратком изложении с некоторыми теориями, выдвинутыми для объяснения этих свойств. Вместе с тем даже кратко невозможно было коснуться многих других важных свойств материи в жидком состоянии, из которых особенно важное значение имеют мольный объем, сжимаемость и теплоемкость. Равным образом оказалась невозможным описать весьма многочисленные и разнообразные теории жидкого состояния. Среди них имеется теория Дитеричи, который, используя методы химической кинетики, вывел интересное уравнение, позволяющее рассчитать свободное пространство в жидкости. Сюда относятся также теория Егера, чье математическое подтверждение применимости классических законов распределения Максвелла и Больцмана кладется, хотя и без убедительных доводов, в основу большинства современных теорий. Началу более строгой трактовки данного вопроса положила теория Густава Ми (1903). Затем развитие теоретических представлений продолжалось и продолжается в настоящее время. Все они содержат допущение, не вытекающее полностью из опытных данных [62], а именно что внутримолекулярное движение в жидкой фазе не отличается от соответствующего движения молекулы в газовой фазе. Поэтому в случае симметричной молекулы задача сводится к определению суммы по состояниям для поступательного движения молекулы в жидкости

$$f = \frac{1}{h^3} \int \int \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\epsilon/kT} dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (83)$$

Однако и это оказалось невозможным без введения довольно серьезных допущений. Энергию молекулы удобно разложить на три составляющих, а именно: кинетическую энергию ϵ_k , зависящую только от температуры, среднюю потенциальную энергию $u(v)$, являющуюся, согласно допущению, функцией только молекулярного объема, и энергию смещения w , зависящую от обеих переменных. Таким образом,

$$\epsilon = \epsilon_k(T) + u(v) + w(T, v). \quad (84)$$

Для ϵ_k можно, как обычно, написать $(1/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$, и, интегрируя по всем возможным значениям импульсов, записать сумму по состояниям в виде

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(u+w)/kT} dx, dy, dz, \quad (85)$$

представляющем собой наиболее полное решение задачи, возможное без дополнительных допущений. Если, например, молекула жидкости большую часть времени перемещается около определенного среднего положения, то изменения x , y и z не могут влиять на среднее значение ее потенциальной энергии u , зависящей только от среднего расстояния между молекулой и ее соседями. Ее поведение напоминает тогда осциллятор, и сумма по состояниям упрощается:

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-w/kT} dx dy dz \right] e^{-u/kT}, \quad (86)$$

или в полярных координатах

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \left[4\pi \int_0^{\infty} e^{-w/kT} r^2 dr \right] e^{-u/kT}. \quad (87)$$

ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА

Модель жидкости, предложенная Егером [63], относится к типу модели Ван-дер-Ваальса, но улучшена в двух отношениях. Во-первых, потенциальная энергия u рассматривается в качестве неопределенной функции общего объема, а не как однозначная функция V^{-1} . Во-вторых, предполагается, что запрещенный объем B является функцией температуры и общего объема, так что свободный объем жидкости, состоящей из N молекул, равен

$$V_f = V - B(T, V, N).$$

Таким образом, соответствующая сумма по состояниям имеет вид [64]

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} (V - B) e^{-u/kT}}{h^3 N}, \quad (88)$$

а давление равно

$$P = \frac{NkT}{V - B} \left[1 - \left(\frac{dB}{dV} \right)_T \right] - N \left(\frac{du}{dV} \right)_T. \quad (89)$$

Согласно утверждению Дитеричи [65], теория Егера применима с соответствующими изменениями как к жидкой, так и к газообразной фазам. Приравнивая химические потенциалы чистого компонента в обеих фазах, получаем выражение

$$\frac{V_f(\text{жидк})}{V_f(\text{пар})} = \frac{V_{\text{жидк}} - B_{\text{жидк}}}{V_{\text{газ}} - B_{\text{газ}}} = e^{(u_{\text{жидк}} - u_{\text{газ}})/kT} = e^{-\lambda_i/kT} = e^{-L_i/RT}, \quad (90)$$

в котором λ_i означает молекулярную, а L_i — мольную энергию испарения. Этот интересный результат, полученный методами химической кинетики, был также выведен и термодинамически [66]. Полная теплота испарения в расчете на 1 моль равна

$$L = RT \ln \left(\frac{V_{\text{газ}} - B_{\text{газ}}}{V_{\text{жидк}} - B_{\text{жидк}}} \right) + p (V_{\text{газ}} - V_{\text{жидк}}), \quad (91)$$

где p — давление насыщенного пара. В области, где давление пара настолько мало, что $V_{\text{газ}} \gg B_{\text{газ}}$ и $V_{\text{газ}} = RT/p$, получаем уравнение

$$\ln (pV_{\text{жидк}}/RT) = 1 - \ln \left(1 - \frac{B_{\text{жидк}}}{V_{\text{жидк}}} \right) - L/RT, \quad (92)$$

из которого легко находят свободный объем в жидкости, так как

$$\ln V_f = 1 + \ln (RT/p) - L/RT. \quad (93)$$

Здесь можно использовать любое достаточно надежное уравнение для давления пара. Применяя, например, уравнение (16), находим, что

$$\ln V_f = (\ln R - 2,303a) + (b+1) + (b+1) \ln T. \quad (94)$$

Таким образом, мольный свободный объем жидкости, находящейся в равновесии с паром, возрастает при указанных условиях пропорционально T^{b+1} . Например, в случае воды $V_f/V_{\text{жидк}}$ увеличивается от 0,149% при 5 С до 0,779% в точке кипения, причем кривая имеет точку перегиба при 35° С. Эти малые значения совместимы с определением свободного пространства, данным в гл. II, а именно как пространства, в котором могут двигаться центры тяжести молекул. Идея свободного пространства, представляющего собой промежутки, оставляемые несжимаемыми сферами, устарела и только вводит в заблуждение. Однако определение свободного пространства с учетом реальных сил представляет, как заметил Джинс [67], «очень сложную математическую задачу». Здесь мы изложим только две из многих попыток ее решения.

Во-первых, допустив правильность уравнения (86), постулируем, что ω является квадратичной функцией x , y и z :

$$\omega = \frac{1}{2} K (x^2 + y^2 + z^2).$$

Таким образом, модель представляет собой трижды вырожденный гармонический осциллятор, и поэтому

$$\omega = \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 \cdot (x^2 + y^2 + z^2),$$

а сумма по состояниям принимает вид

$$f = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \left[\frac{1}{\nu} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \right]^3 e^{-u/kT}. \quad (95)$$

Член в квадратных скобках равен отношению средней скорости движения молекулы в данном направлении [уравнение (43) гл. II] к частоте 2ν ; поэтому он представляет собой среднее расстояние в одном измерении, вдоль которого может двигаться центр тяжести вибратора. Куб этого расстояния равен свободному объему в расчете на одну молекулу* и обозначается через v_f . Таким образом, молекулярную сумму по состояниям можно переписать так:

$$f = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} v_f e^{-u/kT},$$

* По Герцфельду [68] это «имеющееся в распоряжении пространство».

где

$$v_f = \left[\frac{1}{v} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{3/2} \right]^3 = \left[\frac{\bar{u}}{2v} \right]^3.$$

Эта сумма по состояниям правильна, конечно, только для классического осциллятора [уравнение (30а) гл. XIII].

Как легко показать (см., например, [69]), общая форма суммы по состояниям, учитывающая свободное пространство, не зависит от особенностей принятой модели и ее можно представить в таком виде:

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v_f e^{-u/kT}}{h^3} \quad (96)$$

Отсюда следует, что

$$A = -NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} v_f e^{-u/kT}}{h^3} \right] + Nu, \quad (97)$$

$$E = \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \left(\frac{d \ln v_f}{dT} \right)_v + Nu, \quad (98)$$

$$S = Nk \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} v_f}{h^3} \right] + T \left(\frac{d \ln v_f}{dT} \right)_v \right\}, \quad (99)$$

$$P = NkT \left(\frac{d \ln v_f}{dV} \right)_T - N \left(\frac{du}{dV} \right)_T, \quad (100)$$

$$C_V = Nk \left[\frac{3}{2} + 2T \left(\frac{d \ln v_f}{dT} \right)_v + T^2 \left(\frac{d^2 \ln v_f}{dT^2} \right)_v \right]. \quad (104)$$

Путем сопоставления величин, вычисленных по этим соотношениям, с экспериментальными данными можно получить большое количество сведений о природе свободного пространства в жидкостях. Например, увеличение энтропии, связанное с испарением, выражается следующим образом:

$$\Delta S = S_{\text{газ}} - S_{\text{жидк}} = Nk \left\{ \ln \left(\frac{v_f(\text{газ})}{v_f(\text{жидк.})} \right) + T \left(\left[\frac{d \ln v_f(\text{газ})}{dT} \right]_{v_{\text{газ}}} - \left[\frac{d \ln v_f(\text{жидк.})}{dT} \right]_{v_{\text{жидк}}} \right\} \quad (102)$$

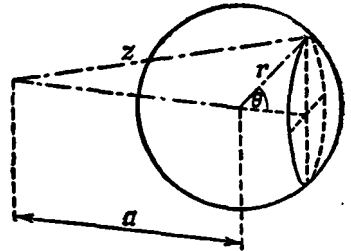


Рис. 8.

Основное изменение энтропии связано, очевидно, с различием мольных объемов в обеих фазах.

Согласно модели конденсированной одноатомной системы, предложенной Леннард-Джонсом и Девонширом [70], энергию смещения w , фигурирующую в уравнении (84), можно найти путем подсчета средней энергии взаимодействия двух атомов, находящихся на среднем расстоянии a , при допущении, что один из них неподвижен, а другой может двигаться по поверхности сферы радиуса r , наибольшее значение которого принимается равным $a/2$ (рис. 8). Расстояние между атомами выражается через a и r следующим соотношением:

$$z = (a^2 + r^2 + 2ar \cos \theta)^{1/2},$$

поэтому

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{-ar \sin \theta}{z}.$$

Усредненная по пространству энергия взаимодействия, очевидно, составит

$$\bar{\varphi} = \frac{\int_0^{\pi} \varphi(z) 2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} 2\pi r^2 \sin \theta d\theta} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \varphi(z) \sin \theta d\theta = \frac{1}{2ar} \int_{z=a-r}^{z=a+r} \varphi(z) dz.$$

Далее, если $\varphi = Az^{-n} - Bz^{-m}$, то

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{2ar} \left\{ \frac{A}{n-2} [(a-r)^{-n+2} - (a+r)^{-n+2}] - \frac{B}{m-2} [(a-r)^{-m+2} - (a+r)^{-m+2}] \right\}.$$

Если каждый атом окружен c равноудаленными соседними атомами, то средняя энергия взаимодействия центрального атома с его оболочкой равна

$$\Psi(a, r) = c\bar{\varphi}.$$

Комбинируя два последних уравнения и несколько перегруппировав члены, находим

$$\Psi(a, r) = \frac{c}{2} \left(\frac{a}{r} \right) \left\{ \frac{Aa^{-n}}{n-2} \left[\left(1 - \frac{r}{a} \right)^{-n+2} - \left(1 + \frac{r}{a} \right)^{-n+2} \right] - \frac{Ba^{-m}}{m-2} \left[\left(1 - \frac{r}{a} \right)^{-m+2} - \left(1 + \frac{r}{a} \right)^{-m+2} \right] \right\}. \quad (103)$$

Если разложить это выражение в ряд по степеням r/a , то оно, как легко заметить, при r/a , стремящемся к нулю, сводится к обычной формуле:

$$\Psi(a, 0) = c(Aa^{-n} - Ba^{-m}). \quad (104)$$

Энергия смещения представляет собой разность этих двух величин. Следовательно,

$$w = \Psi(a, r) - \Psi(a, 0) = c \left(\frac{A}{a^n} l_A - \frac{B}{a^m} l_B \right), \quad (105)$$

где l_A является функцией n , a и r , а l_B — аналогичной функцией m , a и r . Вторая из этих функций имеет вид

$$l_B = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right) \frac{1}{m-2} \left[\left(1 - \frac{r}{a} \right)^{-m+2} - \left(1 + \frac{r}{a} \right)^{-m+2} \right] - 1.$$

Если подставить значение $y = (r/a)^2$, то при $m = 6$ получим

$$l_B = \frac{1}{8y^{1/2}} [(1 - y^{1/2})^{-4} - (1 + y^{1/2})^{-4}] - 1 = (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1.$$

Функция l_A содержит больше членов, но определяется аналогичным образом. Вспомнив теперь, что, согласно допущению, верхний предел r равен $a/2$ и что $r^2 dr$ составляет $(a^3/2)y^{1/2} dy$, находим средний свободный объем на один атом:

$$v_f = \int_0^{a/2} e^{-w/kT} 4\pi r^2 dr = 2\pi a^3 \int_0^{1/4} e^{-w/kT} y^{1/2} dy = 2\pi a^3 g. \quad (106)$$

С помощью безразмерной функции g , рассчитанной Леннард-Джонсом и Девонширом для различных температур и объемов при $c = 12$, $n = 12$ и $m = 6$, многие свойства инертных элементов были успешно выражены через константы межмолекулярных взаимодействий A и B (или D_e и v_e). Например, теплоемкость жидкого аргона, рассчитанная по уравнению

$$C_V = Nk \left[\frac{3}{2} + 2T \left(\frac{d \ln g}{dT} \right)_V + T^2 \left(\frac{d^2 \ln g}{dT^2} \right)_V \right], \quad (107)$$

оказалась удовлетворительно согласующейся с экспериментальным значением при критических условиях, но в других случаях менее чувствительной, чем требуется, к изменениям T и V .

ОСЦИЛЛЯТОРНЫЕ ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ

Как известно из предыдущего, трижды вырожденный гармонический осциллятор является моделью, более подходящей для объяснения кристаллического, чем жидкого состояния. Тем не менее при температурах вблизи точки плавления и соответствующих концентрациях молекул есть основания рассматривать жидкость как систему гармонических осцилляторов, способных менять свои местоположения. Согласно теории Планка и Эйнштейна, имеются основания принять сумму по состояниям равной

$$f = \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^{-3} e^{-u/kT}. \quad (108)$$

Если применить это выражение к кристаллическому состоянию, то потенциальная энергия u будет постоянной, а ν — зависящей только от объема. Допускается, что уравнение той же самой формы применимо и к жидкостям, но в этом случае считаются зависящими от объема как u , так и ν . Если высказанное предположение правильно, то получается

$$A = N \left\{ 3kT \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right] + u \right\}, \quad (109)$$

$$E = N \left[\left(\frac{3}{2} \right) h\nu \operatorname{cth} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) + u \right], \quad (110)$$

$$S = 3Nk \left\{ \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \operatorname{cth} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) - \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right] \right\}, \quad (111)$$

$$C_V = 3k \left[\left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \operatorname{cosech} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^2, \quad (112)$$

$$P = -\frac{N}{V} \left[\frac{ha}{2} \left(\frac{d\nu}{da} \right)_T \operatorname{cth} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) + \frac{a}{3} \left(\frac{du}{da} \right)_T \right]. \quad (113)$$

Если жидкость подчиняется классической статистике, то приближенные формы этих уравнений и выражения для обратной величины изотермической сжимаемости имеют вид

$$A = N [3kT \ln (h\nu/kT) + u], \quad (114)$$

$$E = N (3kT + u), \quad (115)$$

$$S = 3Nk [1 - \ln (h\nu/kT)], \quad (116)$$

$$C_V = 3k, \quad (117)$$

$$P = -\frac{N}{V} \left[kT \frac{a}{\nu} \left(\frac{d\nu}{da} \right)_T + \frac{a}{3} \left(\frac{du}{da} \right)_T \right], \quad (118)$$

$$\frac{1}{\beta} = \frac{N}{9V} \left[a^2 \left(\frac{d^2u}{da^2} \right)_T - 2a \left(\frac{du}{da} \right)_T + \frac{NkT}{3V} \left[a^2 \left(\frac{d^2 \ln \nu}{da^2} \right)_T - 2a \left(\frac{d \ln \nu}{da} \right)_T \right] \right]. \quad (119)$$

Для сравнения величин, вычисленных по уравнениям, с полученными опытным путем необходимо знать зависимость u и ν от среднего молекулярного объема v или среднего межмолекулярного расстояния a . Ми [71] принял для потенциальной энергии уравнение (23) гл. VII и пытался решить проблему жидкого состояния с помощью вириала

$$Pv = kT - \frac{1}{3} \left(a \frac{du}{da} \right)_{\text{средн}}. \quad (\text{II}, 200)$$

Среднее значение последнего члена этого уравнения получается путем разложения его в ряд по степеням радиального смещения r от положения равновесия:

$$-a \frac{du}{da} = J = J_0 + \left(\frac{dJ}{da} \right) r + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2J}{da^2} \right) r^2 + \dots$$

Первое слагаемое представляет собой значение J при отсутствии движения молекул и получается непосредственно из уравнения (23) гл. VII. Среднее значение второго слагаемого принимается равным нулю, так как равно нулю среднее значение r . Для получения среднего значения третьего слагаемого сначала найдем среднее значение r^2 , представляющее собой сумму шести квадратичных членов для каждой пары молекул:

$$\overline{r^2} = \overline{r_1^2} + \overline{r_2^2} = \overline{x_1^2} + \overline{x_2^2} + \overline{y_1^2} + \overline{y_2^2} + \overline{z_1^2} + \overline{z_2^2}.$$

По закону равномерного распределения, который, конечно, ограничивает нас область классической статистики,

$$\frac{1}{2} \overline{r^2} = \frac{3kT}{K};$$

здесь K находится из уравнения (49) гл. VII. Способ вычисления среднего значения (d^2J/da^2) приведен в приложении 10. Окончательно уравнение состояния записывается в виде

$$Pv = \left(\frac{kT}{2} \right) \frac{(n+2)(n-1) \left(\frac{a_s}{a} \right)^n - (m+2)(m-1) \left(\frac{a_s}{a} \right)^m}{(n-1) \left(\frac{a_s}{a} \right)^n - (m-1) \left(\frac{a_s}{a} \right)^m} + \\ + \frac{u_s}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{a_s}{a} \right)^n - \left(\frac{a_s}{a} \right)^m \right] \quad (120)$$

и представляет классическую приближенную форму уравнения (59) гл. XIII. Для систем, где a не очень отличается от a_s ,

$$Pv = (kT/2)(n+m+1) + \frac{u_s}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{a_s}{a} \right)^n - \left(\frac{a_s}{a} \right)^m \right] \dots = \\ = (kT/2)(n+m+1) + \frac{u_s}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{v_s}{v} \right)^{n/3} - \left(\frac{v_s}{v} \right)^{m/3} \right]. \quad (120a)$$

Соответственно обратные величины коэффициентов изотермического сжатия и изобарного расширения равны

$$\frac{1}{\beta} = \frac{kT}{2v} (n+m+1) + \frac{u_s}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{n}{3} + 1 \right) \frac{v_s^{n/3}}{v^{(n/3)+1}} - \right. \\ \left. - \left(\frac{m}{3} + 1 \right) \frac{v_s^{m/3}}{v^{(m/3)+1}} \right], \quad (121)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{2}{(n+m+1)k} \left\{ Pv + \frac{u_s}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{n}{3} \right) \left(\frac{v_s}{v} \right)^{n/3} - \left(\frac{m}{3} \right) \left(\frac{v_s}{v} \right)^{m/3} \right] \right\}. \quad (122)$$

Применение теории Ми было ограничено решеткой типа каменной соли ($c=6$) и выражением потенциала притяжения с $m=3$. При выводе уравнений настоящего раздела книги оба ограничения устранены, но метод остался без изменения. Однако Ми нашел, что коэффициент при $kT/2$ равен $(n+m+1)$. С помощью полученных уравнений приближенно описываются многие свойства элементарных жидкостей при низких температурах. Однако для высоких температур теория, очевидно, недостаточно совершенна.

Как показывает опыт, теплоемкость жидкости при постоянном объеме не остается постоянной, как того требует теория, основанная на рассмотрении гармонических осцилляторов, а сначала падает с повышением температуры, проходит через минимум и максимум и при еще более высоких температурах довольно быстро уменьшается. Эти факты иллюстрирует рис. 9, на котором данные Эйкена и Гаука [72] представлены в виде функции приведенной температуры. Объем соответствует объему жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, и поэтому различен при разных температурах. Эти результаты показывают, что C_V для жидкостей, так же как и для газов, зависит от объема и от температуры. Данные для ртути дополняют кривую для аргона и относятся к значительно более низким приведенным температурам, хотя кривая для аргона начинается вблизи его тройной точки. Минимум, показанный прерывистой кривой, в данном случае только предполагается, но в других примерах он вполне реален; так, для CH_2Cl_2 он наблюдается при $T/T_c=0,49$. Теплоемкости жидкого воздуха, будучи уменьшенными на R , почти совпадают с нижней кривой. Таким образом, трансляционная теплоемкость жидкостей изменяется сложным образом от $3R$ при низких температурах до приблизительно $(3/2)R$ при высоких, а в критической точке лежит около среднего значения $(9/4)R$. Для объяснения этих фактов с точки зрения осцилляторной модели необходимо постулировать зависимость частоты колебания от температуры. Тогда вместо уравнения (117) получим

$$C_V = 3R \left[1 - 2T \left(\frac{d \ln \nu}{dT} \right)_V - T^2 \left(\frac{d^2 \ln \nu}{dT^2} \right)_V \right]. \quad (123)$$

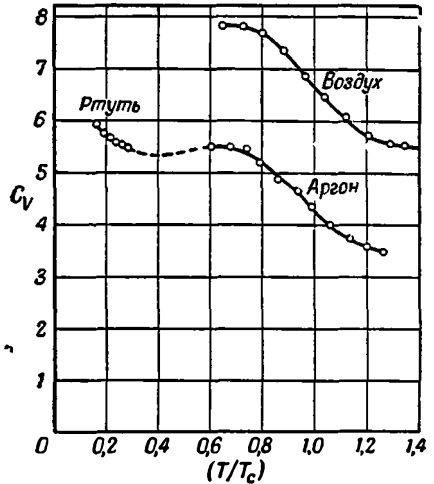
Пусть выражение для энергии смещения включает не только квадратичный член, следующий из закона Гука, но и другие степени r , т. е.

$$\omega = K_1 r + K_2 r^2 + K_3 r^3 + K_4 r^4 + \dots, \quad (124)$$

причем коэффициенты K являются функциями объема. Если принимать в расчет только два первых члена, то, как можно показать, частота колебания не изменяется, а молекула колеблется относительно точки, смещенной на определенное расстояние по сравнению с точкой, занимаемой осциллятором при $K_1=0$. Если принимать в расчет только второй и третий члены, оказывается, что в этом случае теплоемкость превышает таковую для классического осциллятора на небольшую величину, пропорциональную температуре [73]. Когда же учитываются только второй и четвертый члены, то также имеет место увеличение теплоемкости, но при отрицательном значении K_4 [74]. Здесь будет рассмотрен пример с учетом только второго и четвертого членов при положительных значениях K_2 и K_4 , как это имеет место в случае применения к жидкости потенциала Ми.

Тогда

$$\omega = K_2 r^2 + K_4 r^4 \quad (125)$$



Р и с. 9. Зависимость теплоемкости некоторых жидкостей (в кал/моль-град) от приведенной температуры.

и

$$f = e^{-u/kT} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} 4\pi \int_0^{\infty} e^{-(K_2 r^2 + K_4 r^4)/kT} r^2 dr. \quad (126)$$

Разлагая последнюю экспоненту в ряд только до второго члена и интегрируя (учитывая, что $2K_2 = (2\pi\nu_0)^2$, где ν_0 — частота гармонического колебания), находим

$$f = e^{-u/kT} \left(\frac{KT}{h\nu_0} \right)^3 \left[1 - \frac{15}{4} \frac{kT}{(K_2^2/K_4)} \right]. \quad (127)$$

Отсюда

$$\frac{C_V}{k} = 3 - \frac{bkT(2 - bkT)}{(1 - bkT)^2}, \quad (128)$$

где

$$b = (15/4) (K_4/K_2^2). \quad (129)$$

Для получения значений, совпадающих с опытной теплоемкостью в критической точке, необходимо принять K_2^2/K_4 равным $(45/56)kT_c$, однако на основе независимого вычисления силовых постоянных [уравнение (136)] эта величина оказывается слишком малой. Изложенную здесь приближенную, но качественно удовлетворительную теорию можно улучшить путем более полного разложения в ряд и включения дополнительных силовых постоянных; однако имеется лучший и более общий метод учета эффекта ангармоничности.

Требуется найти среднее значение энергии смещения, равной в предыдущем примере

$$\bar{w} = K_2 \bar{r}^2 + K_4 \bar{r}^4 = K_2 \bar{r}^2 + (9/5) K_4 (\bar{r}^2)^2. \quad (130)$$

На основе закона равномерного распределения имеем

$$\left(r \frac{dw}{dr} \right)_{\text{средн}} = 2K_2 \bar{r}^2 + 4K_4 \bar{r}^4 = 2K_2 \bar{r}^2 + (36/5) K_4 (\bar{r}^2)^2 = 3kT. \quad (131)$$

Решая уравнение относительно квадрата смещения и подставляя в исходное уравнение, находим

$$\bar{w} = \frac{3}{4} kT + \frac{\beta}{2} \left[\left(1 + \frac{3kT}{\beta} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (132)$$

где

$$\beta = 5K_2^2/36K_4. \quad (133)$$

Среднее значение полной энергии, согласно уравнению (84), равно

$$\bar{\epsilon} = u(v) + \frac{3}{2} kT + \bar{w}.$$

Если осциллятор близок к гармоническому, то β велико, и после разложения в ряд квадратного корня в уравнении (132) получается, что

$$\bar{\epsilon} = u(v) + 3kT. \quad (134)$$

В случае большой ангармоничности осциллятора β мало и, следовательно,

$$\bar{\epsilon} = u(v) + \frac{9}{4} kT. \quad (135)$$

Таким образом, приняв данное предположение относительно силовых констант, можно охватить опытные данные вплоть до критической области, но не за ней. Обе силовые постоянные можно оценить способом, описанным в приложении 10; там показано, что в среднем

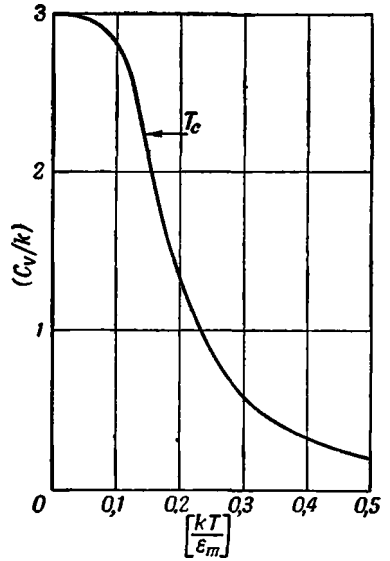
$$K_4 = \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^4 \varphi}{\partial a^4} + \frac{4}{a} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial a^3} \right). \quad (136)$$

Найдено, что для аргона в критической точке

$$3kT_c/\beta_c = 0,1512.$$

Тот же метод можно применить для решения задачи, когда потенциальная энергия, дополняющая квадратичное выражение, изменяется пропорционально r^n , где n — четное число. Представляется, однако, неправдоподобным, что один дополнительный член в выражении для энергии смещения окажется достаточным для описания всех наблюдаемых свойств.

Дальнейшее изменение представления о жидкостях как о системах гармонических осцилляторов состоит в ограничении полной колебательной энергии, приобретаемой молекулой в жидкой фазе. Это можно сделать косвенным путем (принимая допущение о существовании предела среднего квадрата амплитуды) или непосредственно. Так, в гл. VIII определена сумма по состояниям для трехмерного осциллятора на классической и квантовой основах с предположением существования предельного значения ϵ_m колебательной энергии. На основе классического выражения [уравнение (75) гл. VII] колебательная теплоемкость равна



Р и с. 10. Теплоемкость классического трехмерного осциллятора, обладающего верхним пределом ϵ_m колебательной энергии.

$$\frac{C_V}{k} = 3 - \frac{\left(\frac{\epsilon_m}{kT}\right)^3 \left[e^{\epsilon_m/kT} \left(\frac{\epsilon_m}{2kT} - 1\right) + \left(\frac{\epsilon_m}{2kT} + 1\right) \right]}{\left\{ e^{\epsilon_m/kT} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_m}{kT}\right)^2 + \frac{\epsilon_m}{kT} + 1 \right] \right\}^2}. \quad (137)$$

Эта функция показана на рис. 10. Принимая критическое значение C_V/k равным $9/4$, находим, что соответствующее значение ϵ_m/kT_c равно 7. Таким образом, верхний предел колебательной энергии лежит близко к скрытой теплоте испарения при абсолютном нуле [уравнение (24)]. Возможно также, что изменение энергии w при смещении молекулы в жидкости может зависеть от направления смещения. Если, например, движение вдоль оси цилиндра происходило бы в поле постоянной силы, а в направлении, перпендикулярном оси, действовала упругая сила, то можно было бы написать

$$w = K_1 z + K_2 r^2. \quad (138)$$

При этом элемент объема равен

$$dx dy dz = 2\pi r dr dz.$$

Естественно, что такое движение должно быть ограниченным, в связи с чем сумма по состояниям принимает вид

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-u/kT} \int_0^R e^{-K_2 r^2/kT} 2\pi r dr \int_{-L/2}^{L/2} e^{-K_1 z/kT} dz = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-u/kT} \left(\frac{\pi kT}{K_2}\right) \left[1 - e^{-K_2 R^2/kT}\right] \frac{2kT}{K_1} \operatorname{sh} \frac{K_1 L}{2kT}. \quad (139)$$

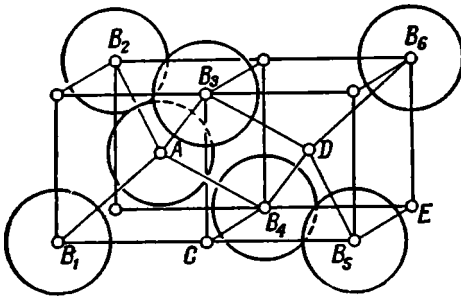
Когда K_1 и K_2 исчезающе малы, средний объем, приходящийся на молекулу, очевидно, равен

$$v = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \int dx dy dz = \int_0^R 2\pi r dr \int_{-L/2}^{L/2} dz = \pi R^2 L. \quad (140)$$

ПРИМЕНЕНИЕ К ЖИДКОСТЯМ ТЕОРИИ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ

В соответствии со сказанным в первом разделе настоящей главы жидкое состояние является промежуточным между упорядоченным кристаллическим и хаотическим газообразным состояниями. Естественно поэтому применить к жидкости теорию частичной упорядоченности, развитую, например Горским, а также Брэггом и Вильямсом. В гл. XV выведено выражение для составляющей свободной энергии, обязанной своим происхождением явлению неупорядоченности; рассматривалась система, содержащая N атомов, доля которых x принадлежала к одному типу, а доля $1 - x$ — к другому.

Идея, лежащая в основе применения теории неупорядоченности к жидкости, состоит в том, что чистая жидкость является совокупностью равного числа занятых и незанятых узлов, или, иными словами, равного числа молекул и дырок. С качественной точки зрения эта идея непосредственно объясняет текучесть. Так, например, в случае решетки типа алмаза, рассматриваемой Лондоном [75] в связи с конденсированным гелием, упорядоченное состояние соответствует заполнению атомами гелия всех узлов, обычно занятых атомами углерода в решетке алмаза (рис. 11). Миграция атома A может происходить



Р и с. 11. Объемноцентрированная кубическая решетка (малые кружки), содержащая решетку алмаза (большие кружки). Размер больших кружков подобран так, чтобы изобразить атомы гелия в виде сфер диаметром 2,5 Å при молярном объеме 27,6 см³ (по Лондону).

путем пересечения плоскости расположения атомов B_1, B_3 и B_4 с последующим занятием дырочных узлов C, D и т. д. В полностью беспорядочном состоянии имеет место свободный обмен между атомными и дырочными узлами, а также одинаковая вероятность, равная $\frac{1}{2}$, что какой-либо узел в структуре будет занят. Чтобы получить соответствующий вклад в общую свободную энергию системы, содержащую N одинаковых молекул и $2N$ узлов, которые могут быть заняты ими, надлежит использовать уравнение (77) гл. XV, отвечающее $x = \frac{1}{2}$. Оно принимает вид

$$A = NkT [(1 + s) \ln (1 + s) + (1 - s) \ln (1 - s) - 2 \ln 2] + \frac{1}{2} Nw (1 - s^2);$$

здесь N — число молекул в жидкости и s — степень их упорядоченности. Когда 1 г-моль вещества переходит при постоянной температуре от состояния полной упорядоченности ($s = 1$) к состоянию полной неупорядоченности ($s = 0$), мольное увеличение энтропии равно

$$\Delta S = S_0 - S_1 = 2R \ln 2. \quad (XV, 83)$$

Фрёлых [76] применил эту теорию к гелию, приняв $S_1 = 0$. В этом случае энтропия полностью неупорядоченной жидкости должна бы определяться уравнением

$$S/R = 2 \ln 2 = 1,387. \quad (141)$$

Исходя из экспериментальных данных, Фрелих получил значения S/R , равные 0,80 в λ -точке и 1,70 при температуре кипения. Так как здесь имеют место и другие эффекты, то из приведенных данных трудно сделать какие-либо количественные выводы. Однако ясно, что происхождение, если не всей, то значительной части энтропии жидкого гелия можно объяснить с помощью теории неупорядоченности. Ясно также, что переход в лямбда-точке весьма напоминает переход в точке Кюри для ферромагнитных металлов. В более поздней работе Леннард-Джонс и Девоншир [77] развили применение этой теории к одноатомным жидкостям.

СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Плавление чистого вещества сопровождается резкими изменениями объема, коэффициента расширения, теплоемкости и большинства других свойств (исключение составляет величина свободной энергии). Посмотрим сначала, насколько глубоко можно понять это явление с точки зрения теории, рассматривающей жидкость как систему гармонических осцилляторов. Как известно,

$$f = (kT/h\nu)^3 e^{-u/kT}, \quad (8a)$$

где ν и u зависят от объема и поэтому различны для кристаллической и жидкой фаз. Приравнивая химические потенциалы, получаем изменения мольной энергии и энтропии в процессе плавления [сравните уравнения (115) и (116)], т. е.

$$\Delta E_{\text{пл}} = N_0 (u_{\text{жидк}} - u_{\text{крист}}), \quad (142)$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = 3R \ln (\nu_{\text{крист}}/\nu_{\text{жидк}}). \quad (143)$$

Оказывается, однако, что эти значения далеко не удовлетворяют требованиям опыта. Так, например, мольная теплота плавления ртути равна $L_{\text{пл}} = 551,5$ кал, а мольное увеличение энтропии $\Delta S_{\text{пл}}/R = 1,185$. В то же время значения, рассчитанные из констант уравнения для межатомной энергии, содержащихся в табл. 12 гл. VII, составляют $\Delta E_{\text{пл}} = 76,6$ кал и $\Delta S/R = 0,267$. Однако если, следуя Гиршфельдеру, Стивенсону и Эйрингу [78], умножить сумму по состояниям для жидкости на e , то

$$\Delta S_{\text{пл}}/R = 3 \ln (\nu_{\text{крист}}/\nu_{\text{жидк}}) + 1. \quad (144)$$

В этом случае с тем же отношением частот, т. е. $\nu_{\text{крист}}/\nu_{\text{жидк}} = 1,093$, находим в весьма близком соответствии с экспериментом $\Delta S_{\text{пл}}/R = 1,267$. Задача расчета теплоты плавления остается, однако, нерешенной. В принципе наблюдаемые явления можно объяснить изменением типа решетки. Предположим, например, что плавление состоит в переходе от гранецентрированной к объемно-центрированной решетке при условии сохранения постоянного межатомного расстояния.

Пользуясь константами Леннард-Джонса и Ингхама* и принимая $n = 9$ и $m = 6$, находим средние потенциальные энергии:

$$u_6 \text{ (гранецентрированная)} = 6 \times 1,612\varphi_e = 9,67\varphi_e$$

и

$$u_8 \text{ (объемноцентрированная)} = 4 \times 2,352\varphi_e = 9,41\varphi_e.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta u_6 &= u_8 \text{ (объемноцентрированная)} - u_6 \text{ (гранецентрированная)} = \\ &= -0,26\varphi_e \approx D_e/4. \end{aligned} \quad (145)$$

* См. табл. 3 гл. VII.

С расчетно-количественной точки зрения это значение приемлемо. И все же объяснение нельзя считать правильным, так как по данным рентгеноструктурного анализа, рассмотренным в гл. VII, в этом случае не происходит радикального изменения типа решетки в процессе плавления.

Энергия и энтропия, связанные с неупорядоченностью системы, содержащей N одинаковых молекул и $2N$ мест, соответственно равны

$$E = \frac{1}{2} N\omega (1 - s^2) \quad (146)$$

и

$$S = Nk [2 \ln 2 - (1 + s) \ln (1 + s) - (1 - s) \ln (1 - s)]. \quad (147)$$

Если в твердых телах даже в точке плавления имеет место состояние полной упорядоченности, то эти выражения непосредственно дают изменения энергии и энтропии при плавлении, связанные с эффектом неупорядоченности. Величина s выражает теперь степень упорядоченности жидкости при температуре плавления. Соответственно сказанному мольные увеличения E и S в процессе плавления выражаются так:

$$\Delta E_{\text{пл}} = \frac{1}{2} N_0 \omega (1 - s^2) = \frac{1}{2} W (1 - s^2) \quad (148)$$

и

$$\Delta S_{\text{пл}}/R = 2 \ln 2 - (1 + s) \ln (1 + s) - (1 - s) \ln (1 - s). \quad (149)$$

Мы, однако, ничего не знаем о степени упорядоченности жидкости. Фрёлх считал, что полная неупорядоченность имеет место при температуре кипения, а, согласно Леннард-Джонсу и Девонширу, беспорядок близок к полному уже при температуре плавления. Здесь мы примем без всяких, впрочем, доказательств, что $s = 1$ для твердого тела и $\frac{1}{2}$ для жидкости при температуре плавления. В гл. XV было показано, что если две фазы, сосуществующие при температуре T , находятся в равновесии и имеют только что упомянутые степени упорядоченности, то $W = 3RT$. Применяя эти данные к системе твердое тело — жидкость, находящейся при температуре плавления $T_{\text{пл}}$, находим

$$\Delta E_{\text{пл}} = \frac{1}{2} W (1 - s^2) = \frac{1}{2} W \frac{3}{4} = \frac{3}{8} W = \frac{9}{8} RT_{\text{пл}}. \quad (150)$$

Для ртути, для которой $T_{\text{пл}} = 234,34^\circ \text{K}$, рассчитанное значение $\Delta E_{\text{пл}}$ равно 532,8 кал, что составляет большую часть полной скрытой теплоты плавления ($L_{\text{пл}} = 551,5$ кал). Используя те же значения s для двух фаз в равновесии, находим

$$\Delta S_{\text{пл}}/R = 1,125, \quad (151)$$

что также составляет большую долю полной энтропии плавления ($L_{\text{пл}}/RT_{\text{пл}} = 1,185$). Если бы явление плавления можно было полностью связать с изменением упорядоченности, то, конечно, можно было бы использовать опытные значения скрытой теплоты и энтропии плавления для определения s . Однако, несомненно, что, кроме изменения степени упорядоченности, имеют место и другие явления; пока они не будут поняты более полно, придется довольствоваться догадками.

МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ПЛАВЛЕНИЯ

При нагревании в вакууме кристаллов химически чистого вещества от абсолютного нуля оно расширяется и испаряется; равновесное давление пара является величиной, характеризующей данное вещество. На всех стадиях

нагрева твердое тело устойчиво, если давление пара равно или превышает это критическое значение. Однако описанные явления расширения и парообразования не дают ключа к пониманию резкого изменения, происходящего с твердым телом в тройной точке, когда вдруг появляется жидкая фаза. Ни одна из развитых до настоящего времени теорий твердого тела не может ввести в сумму по состояниям такие множители (факторы), которые однозначно определили бы предел устойчивости твердой фазы. Например, теория Эйнштейна развита для идеального кристалла, устойчивого при любых условиях, но не для реального кристалла, который при всей его устойчивости при низких температурах обречен на разрушение и превращение в жидкость при высоких температурах.

Здесь мы займемся сначала сопоставлением мольного объема твердого тела, находящегося под давлением собственного пара, т. е. объема в тройной точке, с мольным объемом при абсолютном нуле. Последний можно определить только путем экстраполяции, но в некоторых случаях коэффициент расширения известен до весьма низких температур, и поэтому ошибка определения невелика. В табл. 18 приведены некоторые значения отношения

Таблица 18

Отношение молярного объема V_m в тройной точке к молярному объему V_0 кристалла при абсолютном нуле

Кристалл	V_m/V_0	Кристалл	V_m/V_0
Ne	1,122	D ₂	1,083
Ar	1,100	Br ₂	1,091
Kr	1,074	CH ₄	1,073
Xe	1,100	CCl ₄	1,241
Hg	1,027	C ₂ H ₄	1,097
H ₂	1,143	C ₆ H ₆	1,185

V_m/V_0 , из которых видно, что в среднем оно составляет около 1,12, т. е. лежит между $10/9$ и $9/8$. Как будет показано в последующих разделах этой главы, качественное объяснение наблюдаемых явлений может дать предположение об изменении координационного числа в соответствии с указанным отношением при сохранении типа решетки и межмолекулярного расстояния. Однако надлежит еще установить причину того, почему при достижении кристаллом его предельного объема имеет место резкое, а не постепенное изменение.

Все уравнения состояния твердых тел показывают, что при постоянной низкой температуре давление проходит в зависимости от объема через минимум. В дальнейшем $(dP/dV)_T$ становится положительным и система неустойчивой. Поэтому представляется логичным принять следующие условия предела устойчивости твердого тела:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_T > 0; \quad T = T_m, \quad (152)$$

определяющие в то же время и тройную точку. Практически еще довольно хорошо выполняется условие, состоящее в том, что давление близко к нулю ($P = 0$). Эти рассуждения принадлежат Герцфельду и Гешперт-Майер [79], использовавшим три указанных критерия для определения точки плавления аргона. При допущении экспоненциального выражения для энергии отталкивания и лондоновского дисперсионного уравнения для энергии притяже-

ния рассчитанная температура плавления оказалась лежащей в интервале от 61 до 76° К при опытном значении 84° К. В целях иллюстрации этого метода используем приближенную форму уравнения изотермы [80], данную выражением (120а). Это выражение можно также переписать в следующем виде:

$$\frac{Pv_s}{kT} = \frac{1}{2} (n + m + 1) \left(\frac{v_s}{v} \right) + \frac{u_s}{kT} \frac{1}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{v_s}{v} \right)^{\frac{n+3}{3}} - \left(\frac{v_s}{v} \right)^{\frac{m+3}{3}} \right]. \quad (153)$$

Условие $(dP/dV)_T = 0$ эквивалентно равенству нулю $1/\beta$ в уравнении (119) и ведет к следующему выражению для молекулярного объема v_m в тройной точке:

$$\frac{v_m}{v_s} = \left(\frac{n+3}{m+3} \right)^{\frac{3}{n-m}}. \quad (154)$$

При $m = 6$ и $n = 9$ отношение составляет $4/3 = 1,33$, а при $m = 6$ и $n = 12$ оно становится равным $(5/3)^{1/2}$, т. е. 1,29. Оба значения, хотя они и слишком велики, находятся все же в лучшем согласии с опытными данными, чем можно было бы ожидать, имея в виду, что применимость уравнения (153) ограничена слишком малыми значениями отношения объемов. Подставляя выражение для v_m/v_s в уравнение (153), получаем выражение для точки плавления (или, говоря более строго, для тройной точки)

$$P_m v_m = \frac{kT_{пл}}{2} (n + m + 1) + \frac{u_s}{3} \left(\frac{mn}{m-n} \right) \left[\left(\frac{m+3}{n+3} \right)^{\frac{n}{n-m}} - \left(\frac{m+3}{n+3} \right)^{\frac{m}{n-m}} \right]. \quad (155)$$

Принимая m равным 6, находим, что температура плавления задается уравнениями

$$-\frac{u_s}{kT_{пл}} = \frac{256}{27} = 9,48 \quad (n=9); \quad -\frac{u_s}{kT_{пл}} = \frac{1425}{144} = 9,90 \quad (n=12). \quad (156)$$

Опытное отношение энергии решетки к $kT_{пл}$ для инертных элементов приблизительно равно 12 и превышает это число в случае более сложных молекул. Таким образом, приведенный расчет, имеющий иллюстративный характер, ведет к слишком высоким (примерно на 24%) значениям температуры плавления.

Сочетая уравнения (154) и (155) с выведенным в гл. VII выражением (51) для средней частоты колебания в конденсированном состоянии, получаем соотношение

$$(2\pi\nu_s a_m)^2 \mu = kT_{пл} \frac{(n+m+1)(n-m)}{\left(\frac{m+3}{n+3} \right)^{\frac{m+2}{n-m}} - \left(\frac{m+3}{n+3} \right)^{\frac{n-2}{n-m}}}, \quad (157)$$

в котором a_m представляет собой расстояние между молекулами при температуре плавления $T_{пл}$, а μ — массу одной молекулы. При $n = 9$ и $m = 6$ коэффициент при $kT_{пл}$ равен приблизительно 414. Используя структурную константу k из уравнения $v = ka^3$ и вводя мольный объем и грамм-молекулярный вес, получаем выражение

$$\nu_s = 2,497 \times 10^{12} k^{1/3} V_m^{-1/3} T_{пл}^{1/2} \mu^{-1/2}. \quad (158)$$

Это уравнение подводит теоретическую основу под эмпирическое уравнение Сазерленда для точки плавления и полуэмпирическое уравнение Линдемана (гл. III). Теоретическое выражение, еще более близкое к эмпирическому уравнению, можно получить, учитывая эффект неупорядоченности и выполняя более точные расчеты [81].

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

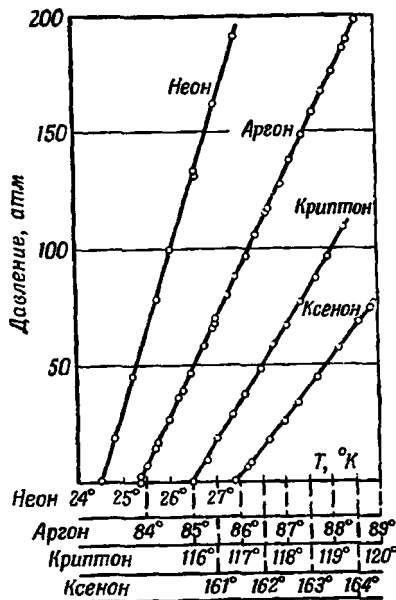
Твердые тела при плавлении расширяются; исключение составляют висмут, галлий и лед.

Первый из двух методов, обычно используемых для измерения увеличения при плавлении мольного объема ΔV , состоит в непосредственном измерении плотностей твердого и жидкого веществ. Если речь идет о чистом веществе, то нет разницы между точками плавления и замерзания. Две кривые, представляющие зависимости плотностей от температуры, экстраполируются в противоположных направлениях до точки плавления, при которой определяются интересующие нас плотности. Этот метод был успешно применен [82] при изучении приблизительно 70 органических жидкостей.

Второй метод основан на использовании уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\Delta V = \left(\frac{\Delta H}{T} \right) / \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (\text{VI}, 54)$$

и применим к любой равновесной однокомпонентной системе, разделенной на две фазы. Здесь ΔH представляет собой увеличение теплосодержания, а ΔV — увеличение объема при фазовом превращении. Обе величины обычно относятся к одному моллю. T является абсолютной температурой обратимого превращения, а dP/dT выражает температурную зависимость давления в равновесной системе. На рис. 12 приведены кривые плавления для инертных элементов [83], а некоторые численные значения мольных объемов веществ в твердом и жидком состояниях при температурах замерзания сведены в табл. 19. Принимая за основу мольный объем твердых тел, видим, что увеличение объема при плавлении составляет около 4% для четыреххлористого углерода и металлов, около 12% для водорода, дейтерия и углеводородов и около 15% для инертных газов. Однако и внутри этих групп имеют место несомненные различия.



Р и с. 12.

Посмотрим сначала, какое изменение объема следует ожидать, если плавление сопровождается изменением расположения молекул при условии сохранения при температуре плавления постоянного межмолекулярного расстояния a в твердом и жидком состояниях. Используя структурные константы, приведенные в табл. 13 гл. XIII, найдем, что молекулярные объемы разных кубических решеток различны (табл. 20). Данные, содержащиеся в последнем столбце этой таблицы, выражают отношения молекулярного объема в данной решетке к объему при гранецентрированной решетке. Если решетка меняется от кубической гранецентрированной к кубической объемноцентрированной при сохранении постоянного межмолекулярного расстояния, то молекулярный объем увеличивается на 8,8%. С количественной точки зрения это изменение достаточно для объяснения увеличения объема при плавлении метана и дейтерометана. Точно так же переход от кубической гранецентрированной решетки к решетке типа каменной соли может объяснить увеличение объема, сопровождающее плавление гелия. Очевидно, однако, что

Таблица 19

Мольные объемы в точке плавления

Вещество	Температура плавления или перехода, °К	V (кристалл)	V (жидкость)	ΔV	$100 \left[\frac{V(\text{жидкость})}{V(\text{кристалл})} - 1 \right]$
He	2,19	19,2	27,6	8,4	44
Ne	24,57	14,03	16,18	2,15	15,3
Ar	83,78	24,61	28,14	3,53	14,4
Kr	115,95	29,65	34,13	4,48	15,2
Xe	161,36	37,09	42,69	5,60	15,1
Bi	543,8	21,61	20,80	-0,73	-4,75
Cd	594,11	13,46	14,09	0,634	4,7
Hg	234,34	14,143	14,651	0,508	3,6
Sn (серое)	504,93	16,53	16,98	0,45	2,8
Pb	600,0	18,522	19,393	0,871	4,8
H ₂	13,95	23,31	26,15	2,84	12,1
D ₂	18,65	20,48	23,14	2,66	11,3
Br ₂	265,8	41,58	49,75	8,17(?)	19,7(?)
H ₂ O	273,1	19,82	18,180	-1,64	-8,27
PH ₃	139,41	41,83	44,08	2,25	5,4
CH ₄	90,67	30,94	33,63	2,69	8,6
CD ₄	89,78	29,2	31,7	2,5	8,6
CCl ₄	250,4	87,9	91,87	3,97	4,5
C ₂ H ₄	103,97	39,06	43,63	4,55	11,7
C ₆ H ₆	278,5	77,28	88,28	11,0	11,4
C ₁₀ H ₈	353,2	112,23	130,9	18,67	11,7

Таблица 20

Молекулярные объемы при постоянном межмолекулярном расстоянии

Тип решетки	$v = \kappa a^3$	$v/v_{\text{кубич. гранецентр.}}$
Кубическая гранецентрированная	$2^{-1/2} a^3$	1
Кубическая объемноцентрированная	$2^2 3^{-3/2} a^3$	$2^5/23^{-3/2} = 1,088$
Каменная соль	a^3	$2^{1/2} = 1,425$
Алмаз	$2^2 3^{-3/2} a^3$	$2^7/23^{-3/2} = 2,157$

эти объяснения более применимы к переходам одной твердой модификации в другую, чем к превращению твердого тела в жидкость.

Клузгус и Вейган [83] объясняли изменение объема в процессе плавления следующим образом. Расположение молекул в жидкости должно допускать переход молекул без больших затруднений из одной плоскости в другую при условии сохранения некоторого числа соседей. Предположим, что расположенная в случайно взятой плоскости шарообразная молекула окружена шестью другими, как это показано на рис. 13. Средняя площадь, занимаемая молекулой в такой плоскости, равна площади шестиугольника:

$$\omega_{\text{жлик}} = 3^{1/2} \cdot 1a^2.$$

Средний объем молекулы в такой жидкости можно тогда с достаточным основанием принять равным

$$v_{\text{жидк}} = \omega_{\text{жидк}}^{3/2} = 3^{3/4} 2^{-3/2} a^3. \quad (159)$$

Отношение этого молекулярного объема к объему в объемноцентрированной решетке с тем же расстоянием между молекулами составит

$$\frac{v_{\text{жидк}}}{v_{\text{ТВ}}} = 3^{9/4} 2^{-7/2} = 1,047,$$

что близко к отношению объемов жидкого и твердого вещества в случае кадмия, ртути и четыреххлористого углерода. Отношение молекулярного объема при таком же расположении молекул в жидкости к объему в гранецентрированной кубической решетке равно

$$\frac{v_{\text{жидк}}}{v_{\text{ТВ}}} = 3^{3/4} 2^{-1} = 1,140, \quad (160)$$

что приблизительно совпадает с экспериментальными значениями для инертных газов.

Безусловно возможны вариации модели жидкости, предложенной Клузиусом и Вейганом. Если, например, средний объем, приписываемый молекуле в жидкости, равен произведению площади шестиугольника $\omega_{\text{жидк}}$ на среднее межмолекулярное расстояние a , то

$$v_{\text{жидк}} = \omega_{\text{Л}} a = 3^{1/2} 2^{-1} a^3. \quad (161)$$

В случае превращения гранецентрированной решетки в эту конфигурацию при сохранении постоянного значения a получим отношение

$$\frac{v_{\text{жидк}}}{v_{\text{ТВ}}} = (3/2)^{1/2} = 1,225, \quad (162)$$

лежащее близко к наблюдаемому на опыте при плавлении двуокиси углерода.

ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПО ЛЕННАРД-ДЖОНСУ И ДЕВОНШИРУ

Компонента свободной энергии $A_s - A_{s=1}$, согласно теории неупорядоченности, равна

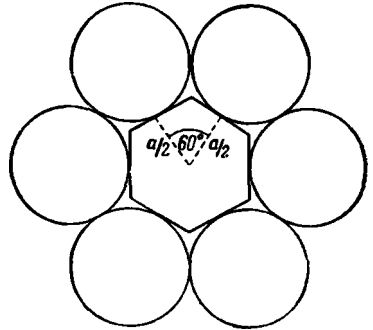
$$A = NkT [(1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s)] + \frac{1}{2} N\omega(1-s^2), \quad (163)$$

Ясно, что A является функцией N , T , s и ω . В изотермической системе, содержащей постоянное количество чистого вещества, T и N фиксированы и A зависит только от s и ω . Тогда

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{\omega} ds + \left(\frac{\partial A}{\partial \omega} \right)_{s} d\omega. \quad (164)$$

Но условиям равновесия уже удовлетворяет равенство $(\partial A / \partial s)_{\omega} = 0$. Исходя из этого и деля на dV , получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dA}{dV} = \left(\frac{\partial A}{\partial \omega} \right)_{s} \frac{d\omega}{dV} = \frac{1}{2} N(1-s^2) \frac{d\omega}{dV} \quad (165)$$



Р и с. 13. Модель жидкости по Клузиусу и Вейгау.

и следующую составляющую давления:

$$P = - \left(\frac{dA}{dV} \right)_{T, N} = \frac{1}{2} N (1 - s^2) \left(- \frac{dw}{dV} \right). \quad (166)$$

Из трех компонент энергии w [уравнение (65) гл. XV] преобладающее значение имеет компонента, включающая $\Phi_{A, A}$, т. е. энергию взаимодействия пары молекул, расположенных на расстоянии наибольшего сближения. Согласно предположению Лепнард-Джонса и Девоншира, этот член, а следовательно, и w изменяются обратно пропорционально некоторой степени общего объема системы:

$$w = w_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\nu. \quad (167)$$

Выражение для степени упорядоченности принимает теперь вид

$$s = \text{th} \left(\frac{sw}{2kT} \right) = \text{th} \left[\frac{sw_0}{2kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^\nu \right]. \quad (168)$$

Поэтому, если определить критический объем с помощью уравнения

$$V_c^\nu = (w_0/2kT) V_0^\nu, \quad (169)$$

получится, что

$$s = \text{th} \left(\frac{sV_c^\nu}{V^\nu} \right). \quad (170)$$

Степень упорядоченности при постоянной температуре зависит, следовательно, от V^ν точно таким же образом, как та же величина при постоянном объеме зависит от температуры, ибо

$$s = \text{th} \left(\frac{sT_c}{T} \right). \quad (\text{XV}, 75)$$

Поэтому член $1 - s^2$ увеличивается при $T = \text{const}$ с ростом объема и становится равным единице, когда V равно или превышает V_c . Если бы dw/dV было постоянным, то изменение части давления, зависящей от неупорядоченности, воспроизводилось бы кривой, сходной по форме с показанной на рис. 12 гл. XV. Однако, согласно сделанному здесь предположению,

$$- \frac{dw}{dV} = \nu w_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\nu \frac{1}{V}. \quad (171)$$

Отсюда

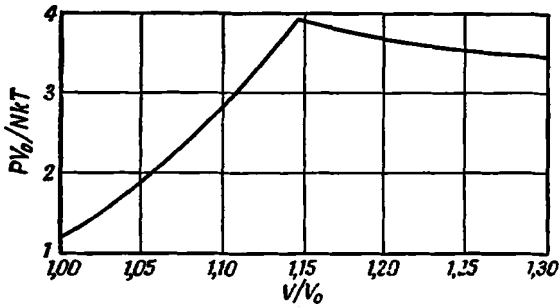
$$P = \frac{1}{2} N (1 - s^2) \nu w_0 (V_0/V)^\nu (1/V) \quad (172)$$

и

$$\frac{P V_0}{N k T} = \frac{\nu}{2} (1 - s^2) \frac{w_0}{k T} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\nu+1}. \quad (173)$$

На рис. 14 изображена изотерма, вычерченная по этому уравнению при $\nu = 3$ и $w_0/kT = 3$. Второе из допущений эквивалентно равенству $(V_c/V_0) = (3/2)^{1/3} = 1,145$. Как видно, составляющая полной функции $P V_0/N k T$, относящаяся к неупорядоченности системы, положительна. Она достигает максимума при $V = V_c$ и затем уменьшается. Та же величина для $P V/N k T$ также положительна и достигает предельного значения $9/2$ в настоящем примере, когда $V = V_c = 1,145 V_0$. Если давление полностью упорядоченной системы сложить с давлением, являющимся следствием неупорядоченности, получается кривая, показанная в верхней части рис. 15. Нижняя кривая на этом рисунке соответствует давлению полностью упорядоченной системы. Для всех значений ординаты, лежащих ниже точки K , каждому значению

p/T соответствуют три объема. При давлении, равном нулю, что приблизительно соответствует тройной точке, объем твердой фазы равен объему в A ,

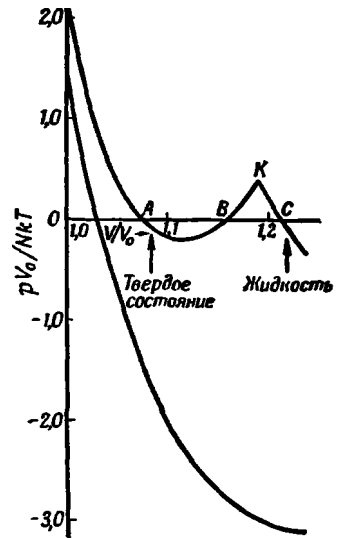


Р и с. 14. Давление, обусловливаемое неупорядоченностью.

а объем жидкой фазы — объему в C . Точка B соответствует гипотетической промежуточной фазе, которая реально не существует, так как лежит в области, где P и V одновременно увеличиваются при постоянной температуре. Кривая на рис. 15, взятая без «рога», напоминает кривую, соответствующую системе жидкость — пар в критической области. Таким образом, допущение, что член ω обратно пропорционален целочисленной степени объема, приводит к логически последовательной теории процесса плавления.

Произведение $\omega_0 v_0^y$ известно из теории межмолекулярных сил; здесь, однако, требуются отдельные значения ω_0 и v_0 , и в их выборе имеется неопределенность, подобная существующей в случае модели несжимаемых шаров. Леннард-Джонс и Девоншир рассматривали ω_0 как параметр, значение которого можно подобрать для получения нужной температуры плавления. В случае аргона подходящим оказывается значение $\omega_0/kT_{пл} = 4,515$. В этом случае методом подбора установлено, что давление в точке плавления задается уравнением $pV_0/NkT = 0,96$, в то время как молярный объем твердой фазы составляет $1,0582V_0$, а жидкой — $1,1665V_0$. Эти и некоторые другие выводы теории находятся в удовлетворительном согласии с опытом.

Хотя эта теория и является, несомненно, одной из наиболее многообещающих попыток объяснения явлений плавления, она не может доказать, правда, не признавая этого открыто, что предел устойчивости кристалла определяется эффектом неупорядоченности. Теория является классической, тогда как даже в случае ксенона кристалл при плавлении все еще подчиняется действию квантовых законов. Более того, для объяснения экспериментального значения a_m/a_0 оказалось необходимым принять значение ω , которое, как можно показать, соответствует при температуре плавления степени упорядоченности кристалла $s = 0,9$. При этом значении s должна бы наблюдаться дополнитель-



Р и с. 15. Зависимость давления от объема при данной температуре. Нижняя кривая представляет давление полностью упорядоченной системы, верхняя — полное давление (по Леннард-Джонсу и Девонширу).

ная составляющая теплоемкости, равная $1,133(R/2)$; на самом деле она отсутствует. Довольно трудно решить, насколько выводы Леннард-Джонса и Девоншира зависят от модели, принятой ими для полностью упорядоченной системы. Эта модель, предложенная первоначально для объяснения свойств сжатого газа, представляет собой атом, который под влиянием симметрично расположенных соседних атомов движется по шаровой поверхности радиуса r . При выводе суммы по состояниям допускается, что три компонента импульса изменяются от $-\infty$ до $+\infty$, а объемный член получается путем следующего интегрирования:

$$f = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{a/2} e^{-Kr^2/kT} 4\pi r^2 dr,$$

где K является такой функцией a и r , что, если $a = a_0$, получается гармоническое колебание, когда же a очень велико, K стремится к нулю; тогда получается сумма по состояниям молекулы газа, заключенной в единичную ячейку. Одно из следствий этой теории состоит в том, что при $a = a_0$ давление упорядоченной системы велико и отрицательно. Суммирование с положительным давлением, являющимся следствием эффекта неупорядоченности, дает полное давление, равное нулю в точке плавления. Согласно осцилляторной теории, в том виде, как она изложена в этой главе, давление упорядоченной системы при $a = a_m$ положительно, хотя и мало, если наложены ограничивающие энергетические условия.

Возможно, что уравнение (120), по которому вычисляется кинетическое давление, преувеличивает значение чисто гармонических колебаний, но его предельная форма, по-видимому, подтверждается опытами по влиянию давления на сжимаемость. Вопрос о том, соответствует ли плавление предельной устойчивости упорядоченного кристалла или же его постепенно возрастающей неупорядоченности, можно надеяться решить только после введения в теорию межмолекулярной энергии квантовых условий и введения значений n , отличающихся от 12.

Упражнение

1. Вычислите температуру кипения четыреххлористого углерода, исходя из уравнения $\lg p$ (мм рт. ст.) = $24,3085 - 5,669 \lg T - 2452,56/T$. Путем подбора найдите значение T , соответствующее давлению 760 мм рт. ст. При температурах 345, 350 и 355° К давления соответственно равны 649,73, 756,59 и 876,30 мм рт. ст. Таким образом, путем интерполяции находят $T_{\text{кип}} = 350,15^\circ \text{ К}$, или $76,99^\circ \text{ С}$.

2. Исходя из соотношения $L_T = L_s + aT + bT^2$ определите a и b , допустив, что $dL/dT = -RT_c/T_{\text{кип}}$, когда $T = (1/2)T_{\text{кип}}$, и что $L = 0$, когда $T = T_c$. Используйте правило Гюльберга. Первое допущение состоит в том, что

$$dL/dT = -\frac{3}{2}R, \text{ когда } T = \frac{1}{2}T_{\text{кип}} = \frac{1}{3}T_c.$$

Ответ:

$$L_T = L_s + \left(2L_s - \frac{9}{2}RT_c\right) (T/T_c) - \left(3L_c - \frac{9}{2}RT_c\right) (T/T_c)^2.$$

3. Примените уравнение состояния, выведенное Ми [уравнение (120)], к жидкости в критической области и покажите его неудовлетворительность. При использовании критических условий [уравнение (3) гл. XIV] получаются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{v_c}{v_s} &= \left[\frac{n(n+3)}{m(m+3)} \right]^{3/(n-m)}, \\ -\frac{kT_c}{u_s} &= \frac{2n(n+3)}{9(n+m-1)} \left[\frac{m(m+3)}{n(n+3)} \right]^{n/(n-m)}, \\ \frac{kT_c}{P_c v_c} &= \frac{2(m+3)(n+3)}{mn(n+m-1)}. \end{aligned}$$

Если принять $m=6$ и $n=9$, то отношения получаются соответственно равными 2, 3/14 и 2/7. Из них первое и третье слишком малы, а второе слишком велико по сравнению с опытными значениями.

4. Дайте определение и укажите метод измерения трех из следующих величин: а) мольной поверхностной энергии жидкости, б) увеличения энтропии при превращении одного моля жидкости в пар при температуре кипения, в) теплоты образования двуокиси углерода, г) стандартного электродного потенциала металла, д) константы гидролиза соли, образованной из слабого основания и слабой кислоты [74].

5. Укажите метод измерения скрытой теплоты испарения, который не основывается на использовании калориметра. Давление пара жидкого фтора (в мм рт. ст.) передается уравнением

$$\lg p = 7,01 - \frac{350,6}{T}.$$

Какова температура кипения и мольная теплота испарения фтора? Можете ли вы сказать на основании полученного вами результата, является ли фтор ассоциированной жидкостью?

Ответ: $T_{\text{кип}} = 84,9^\circ \text{ K}$; $L_{\text{исп}} = 1605 \text{ кал/моль}$.

6. Объясните, почему постоянная интегрирования в общем уравнении для давления пара вещества называется химической постоянной этого вещества.

Обсудите соотношение между содержащим химические постоянные точным уравнением для константы равновесия химической реакции, основанным на тепловой теореме Нернста, и приближенной формулой Нернста:

$$\lg K_p = \frac{H_p}{4,6T} + 1,75 \sum v_i \lg T + \sum v_i C_i.$$

(Примите $R=2 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$, $\ln x = 2,3 \lg x$; $RT \ln K_p = -\Delta G_T^\circ$; давления считать в атмосферах; для стандартного состояния давление равно 1 атм.)

7. Опишите последние достижения в области изучения жидкого состояния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bridgman, The Physics of High Pressure, Bell, London, 1934; Review of Modern Physics, 18, 1—93, 1946.
2. Tugger, Trans. Chem. Soc., 103, 2534, 1914.
3. Freyer, Hubbard, Loomis, J. Amer. Chem. Soc., 51, 759, 1929; Bergman L., Der Ultraschall, Hirzel, 1954.
4. Tamman, Aggregatzustände, Voss, Leipzig, 1922.
5. Barus, Am. J. Science, 39, 478, 1890; Tamman, Z. physikal. Chem., 17, 627, 1845; Biron, J. Soc. Physico-chim. Russe, 44 (1), 65, 1912; Becker, Z. physik, 4, 393, 1931; Huddleston, Trans. Faraday Soc., 33, 97, 1937; Gibson, Loeffler, J. Amer. Chem. Soc., 63, 898, 1941.
6. Tait, The Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger, Part IV, 1888.
7. Harrison D., Moelwyn-Hughes E. A., Proc. Roy. Soc., A239, 230, 1957.
8. Bernal, Trans. Faraday Soc., 33, 27, 1937.
9. Eucken, Z. Electrochem., 52, 255, 1948.
10. Staveley, Turman, Hart, Trans. Faraday Soc., 51, 323, 1955.
11. Jones W. J., Sheppard, Trans. Faraday Soc., 56, 625, 1960.
12. Young, Trans. Chem. Soc., 59, 919, 1901.
13. Kirchhoff, Pogg. Ann., 104, 612, 1858; Rankine, Phil. Mag., 31, 200, 1866; Dupré, Théorie mécanique de la chaleur, p. 96, 1869; Hert z, Wied. Ann., 17, 199, 1882.
14. Laby, Phyl. Mag., 16, 789, 1908.
15. Knudsen, Ann. Physik, 29, 179, 1909.
16. Smith, Menzies, J. Amer. Chem. Soc., 32, 1434, 1910.
17. Neumann, Volker, Z. physikal. Chem., 161, 40, 1932.

18. *J. Phys. Chem.*, **55**, 1246, 1951.
19. Morley E. W., *Z. physikal. Chem.*, **49**, 95, 1904.
20. Stull D. R., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517, 1947.
21. Keessom, Weber, Schmidt G., *Leiden Comm.*, No. 202c, 1930.
22. Bleaney, Simon, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1205, 1930.
23. Mie, *Ann. Physik.* **11**, 657, 1905; Stern, *Physikal. Z.*, **14**, 629, 1913; Herzfeld, *ibid.*, **22**, 186, 1921.
24. Barclay, Butler J. A. V., *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1445, 1938.
25. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 45, 1918.
26. Latimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 50, 1922.
27. Harrison, Moelwyn-Hughes, *Proc. Roy. Soc.*, **A239**, 230, 1957.
28. Johnston, Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 31, 1934.
29. Gelles E., Pitzer K. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5259, 1953.
30. Jellinek, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Vol. I, p. 245, Stuttgart, 1915.
31. Trautz, *Z. anorg. Chem.*, **105**, 97, 1919.
32. Moelwyn-Hughes, Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 123, 1937; Matthews J. B., Summer J. F., Moelwyn-Hughes, *ibid.*, **46**, 797, 1950.
33. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 606, 1923.
34. *Physica*, **17**, 876, 1951; **19**, 26, 1953.
35. Wiedemann, *Pogg. Ann.*, **99**, 221, 1856.
36. Duff, *Phil. Mag.*, **9**, 685, 1905.
37. Reynolds, *Phil. Trans.*, **177**, 171, 1886.
38. Гатчек Э., *Вязкость жидкостей*, ГТТИ, 1932; Barr, A. *Monograph of Viscometry*, Oxford, 1931; Merrington A. C., *Viscometry*, London, 1949; Bingham E. C., *Fluidity and Plasticity*, McGraw-Hill, New York, 1922.
39. Bury C. R., *Trans. Chem. Soc.*, 1390, 1934.
40. Stokes, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **9**, 5, 1856.
41. Dunstan A. E., Thole G. B., *The Viscosity of Liquids*, Longmans, London, 1914.
42. Dunstan, *Z. physikal. Chem.*, **51**, 732, 1905.
43. Andrade C., *Nature*, **125**, 309, 1930; Sheppard S. E., *ibid.*, **125**, 489, 1930; Dunn, *Trans. Faraday Soc.*, **22**, 401, 1926.
44. Andrade C., *Viscosity and Plasticity*, Heffer, Cambridge, 1947.
45. Bingham, Thompson T. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 2878, 1928.
46. Thorpe, Rodger, *Phil. Trans.*, **185A**, 397—710, 1894.
47. *The Kinetics of Reactions in Solution*, 2nd. Ed. Oxford, 1947.
48. Раман, *Nature*, **428**, 532, 1923.
49. Бачинский, *Z. physikal. Chem.*, **84**, 643, 1913.
50. Faust O., *Z. physikal. Chem.*, **86**, 470, 1914.
51. Macleod, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 122, 771, 1945.
52. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, Bell, London, 1931.
53. Jobling A., Laurence A. S. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A206**, 257, 1951.
54. Maxwell, *Phil. Mag.* (iv.) **35**, 129, 185. 1868.
55. Riecke, *Z. physikal. Chem.*, **6**, 564, 1890; Natanson, *ibid.*, **38**, 690, 1901.
56. Jäger, *Wien. Ber.*, **111**, 697, 1902.
57. Френкель, *Z. Physik.*, **35**, 652, 1925; *Acta Physicochim.*, URSS, **3**, 633, 1935; *The Kinetic Theory of Liquids*, p. 191, Oxford, 1946.
58. Andrade, *Phil. Mag.*, **17**, 497, 698, 1934; *Viscosity and Plasticity*, Heffer, Cambridge, 1947.
59. Moelwyn-Hughes, *Trans. Chem. Soc.*, **95**, 1932.
60. Andrade, Dodd, *Proc. Roy. Soc.*, **A187**, 298, 1946.
61. Eyring, G. *Chem. Physics*, **4**, 283; 1936; Ewell, Eyring, *ibid.*, **5**, 726, 1937; Eyring, Kauzman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 3113, 1946.
62. Sutherland G. B. B. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A141**, 547, 1933; Jones W. J., Sheppard N., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 626, 1960.
63. Jäger, *Wien. Ber.*, **105**, 15, 1896.

64. Herzfeld, *Kinetische Theorie der Wärme*, p. 258.
65. Dieterici, *Wied. Annalen*, 66, 826, 1898.
66. Lewis W. C. McC., *A System of Physikal Chemistry*, Vol. II, p. 83, 4th. ed., Longmans, London, 1925.
67. Jeans, *Kinetic Theory of Gases*, p. 77, Cambridge, 1940.
68. Herzfeld, *Kinetische Theorie der Wärme*, p. 224.
69. Hirschfelder, Stevenson, Eyring, *J. Chem. Physics*, 5, 896, 1937.
70. Lennard-Jones, Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A163, 53, 1937; *ibid.*, A170, 464, 1939.
71. Mie, *Ann. Physik.*, 11, 657, 1903.
72. Eucken, Hauk, *Z. Physical. Chem.*, A134, 161, 1928.
73. Born, Brody, *Z. Physik.*, 6, 132, 1921; Schrödinger, *ibid.*, 11, 170, 1922.
74. Tolman, *Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry*, p. 77, Reinhold, New York, 1927.
75. London, *J. Phys. Chem.*, 43, 49, 1939.
76. Fröhlich, *Physica*, 4, 639, 1937.
77. Lennard-Jones, Devonshire, *Proc. Roy.* A170, 464, 1939.
78. Hirschfelder, Stevenson, Eyring, *J. Chem. Phys.*, 5, 896, 1937.
79. Herzfeld, Goepfert-Mayer, *Phys. Review*, 46, 995, 1934; Temperley W. V., *Changes of State*, Cleaver-Hume, London, 1956.
80. *J. Phys. Chem.*, 55, 1246, 1951.
81. Lennard-Jones, Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A170, 464, 1939.
82. Block, *Z. physikal. Chem.*, 78, 385, 1912.
83. Clusius, Weigand, *L. physikal. Chem.*, B46, 1, 1940.
84. *Camb. Univ. Nat. Sci. Tripos. Part. 1*, 1947.
85. Bleaney, Simon, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1205, 1939.
86. Ramsay, Travers, *Z. physikal. Chem.*, 38, 641, 1901.
87. Ramsay, Gray, *Trans. Chem. Soc.*, 95, 1073, 1909.
88. Wertenstein, *Proc. Roy. Soc.*, A150, 395, 1935.
89. van Laar, *Z. anorg. Chem.*, 148, 235, 1925.
90. Ladenburg, Minkowski, *Z. Physik.*, 6., 158, 1921.
91. Edmondson, Egerton, *Proc. Roy. Soc.*, A113, 520, 1927.
92. Neumann, Volker, *Z. physikal. Chem.*, A161, 33, 1932.
93. Maier C. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 356, 1926.
94. Simon, *Handbuch der Physik*, Vol. X, p. 359, Springer, Berlin, 1926. Lange, Simon. *Z. physikal. Chem.*, A134, 374, 1928.
95. Lange, Simon, *Z. physikal. Chem.*, A134, 374, 1928.
96. Rodebush, Dixon A. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1036, 1925.
97. Baly, Donnan, *Phil. Mag.*, 49, 517, 1900.
98. Cady, Hilbebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 3839, 1930.
99. Giauque, Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1970, 1939.
100. Juliusberger, *Ann. Physik*, 308, 618, 1900.
101. Crommelin, Bijeveld, Brown, E. G., *Leiden Comm. No. 217b.*, 1931.
102. Johnston, Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 3194, 1929.
103. Bates, Halford, Anderson, *J. Chem. Physics*, 3, 415, 1933.
104. Maier, in *Landolt-Bornstein's Tabellen*.
105. Giauque, Ruehrwein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2626, 1939.
106. Kemp Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 79, 1937.
107. Henning, Stock, *Z. Physik*, 4, 226, 1921.
108. Giauque, Stephenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1389, 1938.
109. Giauque, Blue, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 831, 1936.
110. Ruehrwein, Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2940, 1939.
111. Overstreet Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 254, 1937.
112. Stephenson, Giauque, *J. Chem. Physics*, 5, 149, 1937.
113. Fischer, Rahlfs, in *Landolt-Bornstein's Tabellen*.

114. Van Laar in Tables Annuelles.
115. Stull D. R., Ind. Eng. Chem., 39, 517, 1947.
116. Henning, Tables Annuelles VI (1), 134, 1927.
117. Bertrand, Thermodynamique, p. 168, Paris, 1887.
118. Kemp, Egan, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1521, 1938.
119. Butler J. A. V., Ramchandani, Thomson D. W., Trans. Chem. Soc., 280, 1935.
120. Aston, Sagenkahn, Szasz, Moessen, Zuhre, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1171, 1944.
121. Matthews, Sumner, Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc., 46, 797, 1950.
122. Miles, Menzies, in Landolt-Börnstein's Tabellen.
123. Deinum, цит. выше.
124. Klosky, Woo, Flanigan, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1280, 1927.
125. Nelson O. A., Wales, J. Amer. Chem. Soc., 47, 867, 1925.
126. Crafts, J. Chim. Physique, 11, 429, 1913.
127. Seyer, Mann C. W., J. Amer. Chem. Soc., 67, 328, 1923.
128. Senseman, Nelson O. A., Ind. Eng. Chem., 15, 382, 1923.
129. Kobe, Okabe, Ramstadt, Huebner, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3251, 1941.
130. Tammann, Z. physikal. Chem., 17, 620, 1895.

ГЛАВА XVII

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Раствор с достаточной для наших целей полнотой можно определить как конденсированную, жидкую, гомогенную систему, состоящую не менее чем из двух компонентов. Большинство химических реакций протекает в растворах, и изучение растворов сыграло выдающуюся роль в возникновении и развитии физической химии. Если чистые химические вещества реагируют между собой слишком медленно или весьма бурно, со взрывом, то в растворах реакции часто протекают легко и гладко. Поэтому можно предполагать, что при растворении вещество претерпевает существенное изменение. Подобного рода изменение можно наблюдать визуально, например при растворении в воде безводного сульфата меди, который из бесцветного превращается в голубой, а при добавлении аммиака — в интенсивно синий. Теперь известно, что эти изменения связаны со свойствами ионов меди, которые при растворении освобождаются от окружающих их в кристалле ионов SO_4^{2-} и соединяются с четырьмя молекулами воды или аммиака. Как водный, так и аммиачный растворы сульфата меди значительно лучше проводят электрический ток, чем чистые растворители. Впрочем, о таких растворах, носящих название электролитических, речь будет идти в гл. XVIII. Здесь же наше внимание будет ограничено растворами, не обладающими способностью проводить электричество. Следует, однако, заметить, что различие между двумя упомянутыми классами растворов выражено не очень четко.

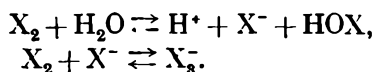
МОЛЕКУЛЫ В РАСТВОРЕ

В настоящее время с помощью новых методов исследования, таких, как инфракрасная спектроскопия и изучение спектров комбинационного рассеяния, о природе растворов неэлектролитов постепенно накапливаются данные, полученные непосредственным путем. И все же большая часть имеющихся в этой области данных получена в результате изучения происходящих при растворении изменений энергии и некоторых величин, с нею связанных. В качестве первого примера рассмотрим тепловые явления, сопровождающие растворение газообразного хлора, жидкого брома и твердого йода в воде при $298,16^\circ \text{K}$ и атмосферном давлении. Обозначив через X_2 молекулу галогена в ее естественном состоянии при этих условиях, можем изобразить процесс растворения следующим уравнением:



Растворение газообразного хлора в воде сопровождается выделением тепла, и его можно измерить калориметрически или другими способами. Найдено, что для одного моля газообразного хлора $\Delta H = H(\text{водн.}) - H(\text{газ}) = -4,53 \pm 0,40 \text{ ккал.}$ Увеличение же теплосодержания в результате сжи-

жения хлора при этой температуре, т. е. $\Delta H = H$ (жидк.) — H (газ), составляет $-4,69$ ккал. Поэтому, насколько можно судить, теплосодержание молекулы в растворе равно теплосодержанию молекулы в жидкости. Если этот вывод является общим, мы вправе предвидеть отсутствие теплового эффекта при растворении жидкого брома; это предсказание оправдывается, так как при температуре около 25° С растворимость жидкого брома в воде не зависит от температуры. Растворимость твердого иода в воде увеличивается с температурой, и $\Delta H = H$ (водн.) — H (крист.) = $(+ 6,15 \pm 0,1)$ ккал. Это значение можно как по знаку, так и по величине сравнить с мольной теплотой плавления ($3,74$ ккал). Рискую ошибиться, как и при любом обобщении, указанные факты можно объяснить следующим образом [1]. Растворимость газа в жидкости уменьшается с температурой; тепло, выделяющееся при растворении, приблизительно равняется теплоте сжижения. Растворимость жидкости в жидкости почти не зависит от температуры, а теплота растворения равна нулю или мала. Растворимость твердого вещества в жидкости увеличивается с температурой, а поглощающаяся в этом случае теплота приблизительно равняется теплоте плавления растворяемого вещества. В рассмотренных примерах, несомненно, было бы получено лучшее согласие с экспериментом, если выбрать неполярный растворитель и учесть влияние химических взаимодействий, из которых главными являются:



Давно известно, например, что иод сохраняет в сероуглероде и углеводородах свой нормальный молекулярный вес и фиолетовую окраску, но становится красным и частично димеризуется в спиртах и эфирах [2].

Эти осложнения не должны затемнять нашего главного вывода, что молекула растворенного вещества в общем имеет больше сходства с молекулой жидкости, чем с молекулами газа или кристаллического вещества.

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ; ЗАКОН РАУЛЯ

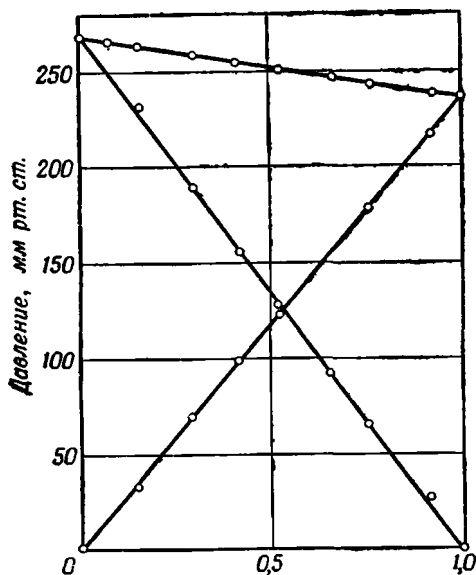
Вскоре после вывода Вант-Гоффом основного закона разбавленных растворов [уравнение (16) гл. I] Рауль [3] установил другой столь же простой закон. Он измерял давление пара растворов различных относительно нелетучих веществ, подобных метилсалицилату, в диэтиловом эфире и нашел, что при постоянной температуре парциальное давление эфира в газовой фазе пропорционально его мольной доле в жидкой фазе. Если эту закономерность можно распространить на бинарные системы любого состава, то коэффициентом пропорциональности должно быть давление пара чистой жидкости. Тогда закон Рауля можно записать так:

$$p = p^0 x; \quad (1)$$

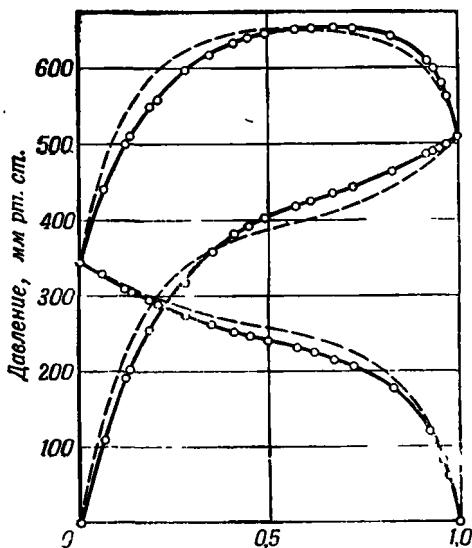
здесь p — парциальное давление, p^0 — давление насыщенного пара чистой жидкости и x — ее мольная доля в растворе. Обозначим через N_1 и N_2 числа молекул жидкостей типов 1 и 2, составляющих бинарную смесь; в этом случае

$$p_1 = p_1^0 \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \quad \text{и} \quad p_2 = p_2^0 \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (2)$$

Критическое изучение применимости этих соотношений было предпринято Завидским [4], использовавшим рефрактометрический метод для анализа дистиллятов. В табл. 1 приведены полученные Завидским данные для бромистого этилена и бромистого пропилена; из них видно, что закон соблюдается с точностью до 3%, которая, насколько можно судить, близка к точности выполнения экспериментальной работы. Подобное же подтверждение было получено, как можно видеть из рис. 1, для смесей бензола и дихлорэтана.



Р и с . 1. Давление пара двойной жидкой системы $C_2H_4Cl_2$ и C_6H_6 при $50^\circ C$.



Р и с . 2. Давление пара двойной жидкой системы CS_2 и $CH_2(OCH_3)_2$ при $35,17^\circ C$.

Таблица 1

Применение закона Рауля к бромистому этилену и бромистому пропилену при $358,15^\circ K$

Мольная доля бромистого пропилена	Парциальное давление бромистого пропилена, мм рт. ст.	$p_1 \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)$
0,2221	29,4	132,2
0,2916	37,3	128,0
0,3046	38,1	125,0
0,4062	52,9	130,2
0,4180	52,9	126,6
0,5263	67,7	128,6
0,6203	79,3	127,8
0,7203	92,5	128,4
0,8005	102,5	128,0
0,8596	110,4	128,4
0,9148	117,1	128,0
0,9346	120,1	128,5
0,9641	123,8	128,4
0,9824	126,5	128,7
1,0000	127,2	127,2

Среднее значение 128,3

Две крутые линии на этом рисунке описываются уравнениями (2); верхняя линия показывает изменение общего давления системы, представляющего собой сумму парциальных давлений:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 x + p_2^0 (1 - x) = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) x, \quad (3)$$

где x — мольная доля первого компонента в жидкости. Две другие кривые, начерченные по данным Завидского (рис. 2 и 3), показывают заметное отклонение от линейных соотношений. Три приведенных вида кривых типичны для многочисленных результатов, полученных для полностью смешивающихся жидкостей.

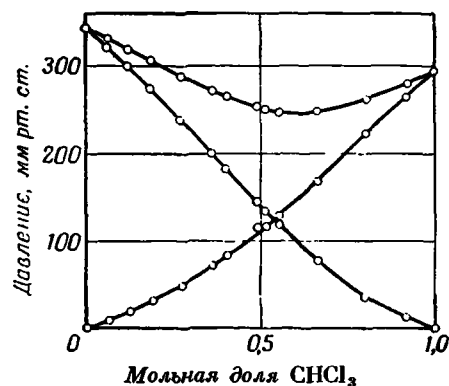


Рис. 3. Давление пара двойной жидкой системы CHCl_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при $35,17^\circ \text{C}$.

Причины, вызывающие отклонения от закона Рауля, рассмотрены в ходе дальнейшего изложения. Но уже сейчас необходимо указать на то, что расхождения, по-видимому, не связаны с различием мольных объемов двух жидкостей. Отношение мольных объемов бензола и дихлорэтана, которые подтверждают этот закон, равно 1,14, а то же отношение для хлороформа и ацетона, обнаруживающих сильное отклонение, составляет 1,09. Более того, растворы олеиновой кислоты в сероуглероде при 30°C отклоняются от линейного закона только на 5%, хотя отношение мольных объемов равно 4,74 [5]. Значение закона Рауля состоит в том, что он позволяет непосредственно

достигнуть цели, к которой стремятся все теории растворов, а именно рассчитать свойства раствора из свойств чистых компонентов. Хотя лишь немногие реальные растворы подчиняются закону Рауля, он все же позволяет установить некоторое стандартное поведение. Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех температурах, иногда называют идеальными растворами.

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОСТЯХ

С точки зрения кинетики раствор твердого вещества в жидкости становится насыщенным, когда скорость, с которой молекулы отрываются от данной поверхности кристалла и переходят в раствор, равна скорости конденсации молекул растворенного вещества на той же поверхности. С точки зрения термодинамики раствор называют насыщенным, когда химический потенциал кристалла равен потенциалу растворенного вещества. В настоящем разделе используется лишь второй подход к задаче. Таким образом, имеем

$$\mu(\text{кристалл}) = \mu_{\text{крист}}(T, P) = \text{const.}$$

По аналогии с законами идеальных газов и идеальных твердых тел принимаем, что химический потенциал растворенного вещества можно выразить через его мольную долю следующим образом:

$$\mu(\text{раств. в-во}) = \mu^0 + kT \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (4)$$

Здесь μ^0 является постоянной, зависящей только от температуры и давления и представляющей собой химический потенциал, которым обладало бы вещество в гипотетическом растворенном состоянии в отсутствие растворителя, если бы при любых концентрациях раствор вел себя так же, как это

принимается при реально достижимых концентрациях. Условие равновесия состоит в том, что μ кристалла должно для насыщенного раствора равняться μ растворенного вещества. Именно

$$\mu_{\text{крист}} = \mu^0 + kT \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)_{\text{насыщ}}$$

Для сокращения формул обозначим мольную долю растворенного вещества через s . Тогда

$$\ln s = \frac{\mu_{\text{крист}} - \mu^0}{kT}. \quad (5)$$

Дифференцируя обе части по температуре при постоянном давлении и используя соотношение Гиббса — Гельмгольца, видим, что

$$\left(\frac{\partial \ln s}{\partial T} \right)_P = \frac{H^0 - H_{\text{крист}}}{RT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (6)$$

Здесь вместо k используется R , а значит ΔH^0 представляет собой уже избыток парциального мольного теплосодержания растворенного вещества в растворе по сравнению с его мольным теплосодержанием в кристаллическом состоянии при той же температуре. Легко понять, что это уравнение представляет изобару Вант-Гоффа, примененную к простому гетерогенному равновесию.

Как видно, тепло, поглощаемую при растворении, можно определить из наклона прямой, выражающей зависимость $\ln s$ от $1/T$, так как

$$\Delta H^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln s}{\partial T} \right)_P = -R \left[\frac{\partial \ln s}{\partial (1/T)} \right]_P. \quad (7)$$

Для определения ΔH^0 из измерений растворимости, выполненных в узком интервале температур, можно использовать уравнение, содержащее конечные приращения:

$$\Delta H^0 = -R \frac{\Delta \ln s}{\Delta (1/T)} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{s_2}{s_1} \right). \quad (8)$$

Рассмотрим два простых примера применения этой формулы.

1. Согласно определениям Вант-Гоффа, $\lg s$ для янтарной кислоты, растворенной в воде, увеличивается на 0,1659 при возрастании температуры от 0 до 8,5° С. По уравнению (8) можно найти, что $\Delta H^0 = 6880$ кал/моль. Калориметрическое измерение позволяет установить, что при растворении одного моля вещества (118,08 г) в большом количестве воды происходит поглощение 6500 кал. Таким образом, различные допущения, лежащие в основе уравнения (8), по-видимому, подтверждаются; в частности, ясно, что молекулы растворенного вещества существенно не изменяются, например, путем диссоциации или полимеризации.

2. Из измерений растворимости (при температурах, изменявшихся соответственно только на 5 и 7° С) Бренстед [6] определил мольные теплоты растворения серы в бензоле и сероуглероде. Он получил соответственно 5440 и 4950 кал/моль. Учитывая степень точности цитируемой работы, можем принять ΔH^0 для обоих растворителей равным (5200 ± 250) кал. Найденная калориметрическим методом теплота, поглощающаяся при растворении грамм-атома серы в любом из растворителей, составляет (650 ± 10) кал. Отношение этих значений равняется точно 8. Отсюда следует, что сера находится в растворенном состоянии в виде молекул S_8 , т. е. в виде таких же молекул, как и в газовой фазе. Все заслуживающие доверия данные о растворимости твердых тел в жидкостях указывают на зависимость ΔH^0 от температуры [7]. Например, на основе очень точных данных, имеющихся для растворимости

тростникового сахара в воде, в качестве первого приближения получается

$$\Delta H^0 = -1745 + 8,0 T.$$

В этом случае интегральная форма уравнения (6) принимает вид

$$\ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)_{\text{насыщ}} = -28,20 + \frac{8,0}{R} \ln T + \frac{1745}{RT}.$$

Таблица 2

Растворимость твердых тел в жидкостях

t, °C	W ₂ (весовая доля растворенного вещества)	$\frac{N_2}{N_1 + N_2}$ (молярная доля растворен- ного вещества)		ΔH^0 , кал/моль
		наблюаемое значение	вычисленное значение	
Тростниковый сахар в воде				
0	0,6541	0,09053	0,09069	415
10	0,6614	0,09324	0,09367	490
20	0,6693	0,09625	0,09585	575
30	0,6781	0,09979	0,1003	670
40	0,6873	0,1073	0,1048	775
50	0,6972	0,1081	0,1055	890
60	0,7077	0,1130	0,1116	1015
Иод в сероуглероде				
-20	0,0397	0,0122	0,0120	4501
0	0,0732	0,0232	0,0232	4666
+20	0,127	0,0418	0,0415	4829
40	0,203	0,0710	0,0730	4992

В табл. 3 экспериментальные значения растворимости сопоставлены с вычисленными по этому уравнению. Эта же таблица содержит некоторые из опытных данных Арктовского [8] для растворимости иода в сероуглероде наряду со значениями, вычисленными по уравнению

$$\ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)_{\text{насыщ}} = -22,45 + \frac{8,2}{R} \ln T - \frac{2425}{RT}.$$

Согласно этим уравнениям, температура, при которой вещество приобретает бесконечную растворимость (т. е. его молярная доля становится равной единице), приблизительно равна 900° K для сахара в воде и 445° K для иода в сероуглероде. Сахар разлагается задолго до достижения 900° K, однако вторая температура (445° K) довольно близка к точке плавления иода (386,8° K), что оправдывает сравнение фактической растворимости с растворимостью, характерной для идеального раствора.

Если раствор, образующийся при растворении твердого вещества в жидкости, подчиняется закону Рауля, то ΔH^0 , даваемое уравнением (6), можно отождествить с теплотой плавления L твердого вещества, так что

$$\left(\frac{\partial \ln s}{\partial T} \right)_p = \frac{L}{RT^2}. \quad (9)$$

Кроме того, применяя к процессу плавления формулу Кирхгофа, имеем

$$L = L_{пл} + (C_{жидк} - C_{крист})(T - T_{пл}), \quad (10)$$

где $L_{пл}$ — скрытая теплота плавления в точке плавления $T_{пл}$, а $C_{жидк}$ и $C_{крист}$ — теплоемкости при постоянном давлении соответственно жидкости и твердого тела. Комбинируя эти уравнения, интегрируя в предположении, что ΔC постоянно, и определяя постоянную интегрирования из условия равенства s единице при $T = T_{пл}$, получаем соотношение

$$\ln s = \left(\frac{L_{пл} - \Delta C \cdot T_{пл}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C}{R} \ln \left(\frac{T}{T_{пл}} \right), \quad (11)$$

которое можно применить для определения растворимости иода в идеальном растворе. Так как $T_{пл} = 386,6^\circ \text{K}$, $L_{пл} = 3740 \text{ кал/моль}$ и $\Delta C = C_{жидк} - C_{крист} = 5,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ в области температур, представляющих практический интерес [9], то

$$\ln s = -14,4 + 2,768 \ln T - \frac{1613}{RT}.$$

Вследствие сделанного нами допущения о постоянстве ΔC это уравнение имеет ту же форму, что и эмпирическое. В других отношениях, как можно видеть из рис. 4, оно неудовлетворительно.

Растворимость твердых веществ в жидкостях обычно выражается не в мольных долях, а в некоторых других единицах. Часто она дается как вес ω_2 вещества, растворенного в 100 г растворителя. Хардман и Партингтон использовали уравнение изохоры Вант-Гоффа совместно с уравнением Кирхгофа, допуская постоянную разность теплоемкостей кристалла и растворенного вещества в растворе, содержащем 1 г на 100 г растворителя. Они получили только что использованным методом следующее выражение для растворимости при различных температурах:

$$\lg \omega_2 = a - b \lg T - c/T, \quad (12)$$

где a , b и c — постоянные. Как указывают авторы, уравнение имеет ту же форму, что и уравнение Кирхгофа, Дюпре и Рэнкина для давления пара, и пригодно для описания экспериментальных данных с высокой точностью. Некоторые из констант, полученных этими авторами, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Растворимость некоторых твердых веществ, выраженная в граммах на 100 г растворителя

(по данным Хардмана и Партингтона)

Раствор	a	b	c
Антрахион в бензоле	-44,369	-16,6262	-805,111
Антрахион в хлороформе	-2,479	-1,9516	+748,808
Антрацен в бензоле	-7,1236	+0,7960	+1466,751
Сахар в воде	-32,235	-12,2267	-1283,65

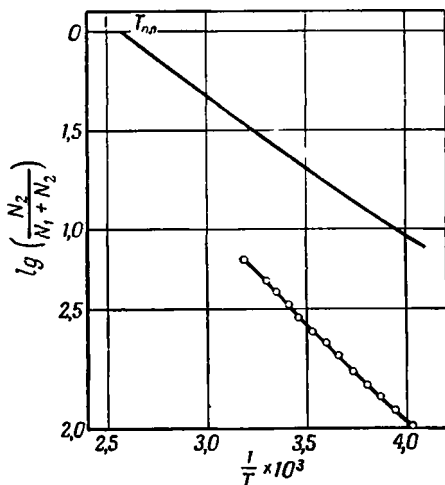


Рис. 4. Верхняя кривая — растворимость иода в идеальном растворе. Нижняя кривая — наблюдаемая растворимость иода в сероуглероде.

Для увеличения теплосодержания при растворении теперь получается соотношение

$$\Delta H_w = 2,303Rc - bRT,$$

приводящее к значениям 5282 кал для антрацена в бензоле при 273,16° К и 763 кал для сахара в воде при той же температуре. Значение для воды отличается от значения, приведенного первым в табл. 2, не так уж сильно; оно указывает на то, что при разведении водного раствора тростникового сахара тепло поглощается.

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Уравнение (11) устанавливает связь температуры замерзания $T_{\text{пл}}^*$ одного из компонентов идеального раствора с температурой T , при которой этот компонент в кристаллическом виде находится в равновесии с раствором, причем мольная доля того же компонента равна s . Будем теперь рассматривать этот компонент в качестве растворителя и, заметив, что $L_{\text{пл}} - \Delta CT_{\text{пл}}$ является экстраполированным значением скрытой теплоты плавления твердого растворителя при абсолютном нуле, перепишем уравнение (11) в таком виде:

$$\frac{L_0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C}{R} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{пл}}} \right) = \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right). \quad (13)$$

Очевидно, что T представляет собой температуру замерзания раствора с мольной долей $N_1/(N_1 + N_2)$ растворителя. Понижение температуры замерзания $T_{\text{пл}} - T$ обычно мало в сравнении с $T_{\text{пл}}$, поэтому $\ln(T/T_{\text{пл}})$, равный $\ln \left[1 + \left(\frac{T - T_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} \right) \right]$, можно заменить первым членом разложения, т. е. $(T - T_{\text{пл}})/T_{\text{пл}}$. Используя это приближение и учитывая, что $L_0 + \Delta CT$ равно L_T , получаем следующее выражение для понижения температуры замерзания идеального раствора:

$$T_{\text{пл}} - T = \frac{RT_{\text{пл}}}{L_T} \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right). \quad (14)$$

Дальнейшее упрощение возможно для разбавленного раствора, так как тогда $\ln(1/x_1) = -\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) \approx x_2$, где x_1 и x_2 выражают соответственно мольные доли растворителя и растворенного вещества. Следовательно,

$$T_{\text{пл}} - T = \frac{RT_{\text{пл}}}{L_T} \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (14a)$$

Таким образом, понижение температуры замерзания идеального раствора, который к тому же и разбавлен, пропорционально мольной доле растворенного вещества. Возможно дальнейшее упрощение выражения; если пренебречь разницей между L_T и $L_{\text{пл}}$, тогда

$$T_{\text{пл}} - T = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{L_{\text{пл}}} \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (14б)$$

Пренебрегая, наконец, величиной N_2/N_1 по сравнению с единицей, получим

$$T_{\text{пл}} - T = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{L_{\text{пл}}} \frac{N_2}{N_1}. \quad (14в)$$

Если ω_2 обозначает вес растворенного вещества в 100 г растворителя, $N_2 = N_0(\omega_2/M_2)$ и $N_1 = N_0(100/M_1)$, где M_1 и M_2 — соответствующие моле-

кулярные веса, тогда получается соотношение

$$T_{\text{пл}} - T = \left(\frac{RT_{\text{пл}}^2}{100\lambda} \right) \frac{w_2}{M_2}, \quad (14г)$$

где $\lambda (= L_{\text{пл}}/M_1)$ — скрытая теплота плавления на 1 г растворителя. Это и есть знаменитое уравнение Вант-Гоффа, широко применявшееся для определения молекулярных весов растворенных веществ [10]. Выражение в скобках называется обычно криоскопической постоянной; она выражает понижение точки замерзания, которое имело бы место в растворе, содержащем грамм-молекулярный вес вещества на 100 г растворителя.

На криоскопических измерениях основан косвенный метод определения скрытой теплоты плавления растворителя. Рис. 5 показывает зависимость понижения температуры плавления бензола ($T_{\text{пл}} = 278,68^\circ \text{K}$) от содержания в нем нафталина. Из наклона кривой, равного $0,4022^\circ$, а также из молекулярных весов растворенного вещества и растворителя находят, что L равно 2340 кал/моль , тогда как калориметрическое значение составляет 2348 кал/моль .

Табл. 4 показывает, как понижается температура замерзания бензола при растворении в нем четыреххлористого углерода [11]. В пределах исследованной области можно вычислить понижение точки замерзания с точностью до одного процента на основе простой пропорциональности мольной доле растворенного вещества. Приведенные данные дают, однако, и более точное подтверждение идеальности этого раствора, так как, определяя L_T с помощью точного уравнения, находят, что $L_T = 1597,3 + 2,7T$ (кал/моль), и это значение полностью согласуется с измеренной калориметрически теплотой плавления бензола и теплосемкостями твердой и жидкой фаз.

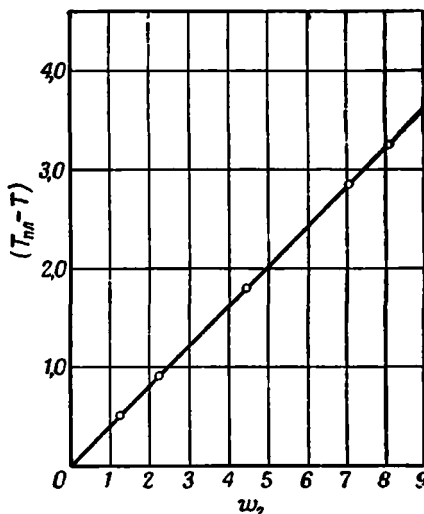


Рис. 5. Зависимость понижения точки замерзания бензола ($T_{\text{пл}} - T$) от веса нафталина w_2 (в граммах), приходящегося на 100 г растворителя.

Таблица 4

Влияние концентрации четыреххлористого углерода на понижение точки замерзания бензола

$T_{\text{пл}} - T$	$\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \times 10^2$	$(T_{\text{пл}} - T) / \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)$
0,603	0,918	65,69
0,883	1,342	65,80
1,761	2,665	66,08
2,457	3,791	66,32
2,801	4,219	66,40
4,005	6,006	66,69
4,503	6,727	66,94
4,972	7,432	66,91
5,620	8,361	67,22

Отклонения от идеальности проявляются при растворении в этом растворителе полярных веществ, таких, как хлороформ и крезолы. Значительно большие отклонения характерны для растворов карбоновых кислот алифатического и ароматического рядов.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ; ЗАКОН ГЕНРИ

Парциальное давление газа, находящегося в равновесии со своим раствором в жидкости, часто оказывается пропорциональным его концентрации в растворе:

$$p_2 = Kc_2, \quad (15)$$

Коэффициент пропорциональности K зависит от температуры, но в большинстве изученных систем не зависит от состава раствора и давления. Этот закон [12] имеет более общее значение, чем закон Рауля. Кажущиеся отклонения от него обычно указывают или на ассоциацию молекул растворенного вещества, как в случае уксусной кислоты, или на диссоциацию на ионы, как в случае хлористого водорода, или, наконец, на частичную реакцию с растворителем, как в случае двуокиси серы в воде. Отклонения исчезают при количественном учете доли растворенного газа, подвергающегося химическому превращению. Если газ над раствором подчиняется законам идеальных газов, отношение его концентраций в двух фазах, очевидно, равно

Таблица 5

Закон Генри в применении к водным растворам хлористого метила при 298,16°K

p_2 , мм рт. ст.	c_2 , моль/л	$(p_2/c_2) \times 10^{-4}$
205,2	0,02872	7,15
302,7	0,04232	7,15
363,2	0,05075	7,16
573,2	0,08013	7,15
670,4	0,09383	7,15
756,1	0,1059	7,15
856,4	0,1198	7,15
935,9	0,1308	7,16

$$s = \frac{c_{\text{раств}}}{c_{\text{газ}}} = \frac{kT}{K}. \quad (16)$$

Это отношение, выражающее распределение молекул между раствором и газообразной фазой, называется абсорбционным коэффициентом Оствальда; оно было измерено с значительной точностью для целого ряда газов и паров, в особенности в водных растворах [13].

1. Экспериментальные данные.

Табл. 5 иллюстрирует применимость закона Генри к растворам хлористого метила в воде [14]. Константа Генри во многих случаях определена с точностью примерно до 0,5%. Применяя

изобару Вант-Гоффа к температурному изменению константы гетерогенного равновесия K , получаем меру изменения мольного теплосодержания растворенного вещества при переходе его в газовую фазу:

$$\Delta H_2 = H_2 (\text{газ}) - H_2 (\text{раств. в-во}) = RT^2 \frac{d \ln (p_2/c_2)}{dT}. \quad (17)$$

Мы не учитываем здесь небольшого количества тепла $-RT^2\alpha$, появляющегося вследствие расширения растворителя (α — коэффициент объемного расширения). Применяя это соотношение к растворимостям аргона в воде при различных температурах, получаем следующие значения ΔH_2 в кал/моль при 298,16°K: 2707 [15], 2736 [16], 2663 [17, 18]. Таким образом, в этом примере мольная теплота десорбции вычисляется с точностью ± 37 кал.

Как и в случае твердых веществ, ΔH_2 зависит от температуры. Подставляя значение ΔH из формулы Кирхгофа

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT$$

в уравнение (17) и интегрируя при условии постоянства ΔC_p , находим выражение

$$\ln(p_2/c_2) = A + (\Delta C_p/R) \ln T - \Delta H_0/RT, \quad (18)$$

пригодное для описания опытных данных [18]. В табл. 6 приведены некоторые численные значения, включающие теплоты десорбции при 298,16° К, а также скрытые теплоты испарения чистых жидких растворенных веществ при этой температуре. Можно заметить, что в случае CS_2 , H_2S , CH_3J и CCl_4 теплоты десорбции и теплоты испарения различаются не очень сильно. Различие обнаруживается для газов, растворенных при температуре, значительно превышающей их критическую температуру. В этом случае скрытая теплота испарения газов при комнатной температуре, строго говоря, неизвестна. Даже если ΔH и L близки при этой температуре, скорости, с которыми они изменяются в зависимости от температуры, весьма различны; этот результат представляется существенным.

Таблица 6

Константы уравнения Валентинера—Ланшунга (18) для растворов некоторых газов и паров в воде.
(Значения p_2/c_2 выражены в мм. рт. ст./моль/л, теплоты—в кал/моль)

Растворенное вещество	$A/2,303$	$-\Delta C_p$	ΔH_0	$\Delta H_{298,16}$	$L_{298,16}$
Ar	63,00	37,75	14 060	2702	611
CO	68,39	41,33	15 009	2690	386
CS_2	146,08	93,25	36 121	7351	6725
H_2S	59,27	35,74	14 896	4175	4352
CH_4	80,24	49,20	18 000	3324	861
CH_3F	58,97	35,26	14 937	4405	2979
CH_3Cl	71,01	43,02	18 496	5670	4744
CH_3Br	73,02	44,22	19 461	6277	5650
CH_3J	133,25	85,35	31 812	6364	6545
CCl_4	178,79	115,22	40 965	7804	7861

По сравнению с данными, имеющимися для водных растворов, результаты, полученные для других растворителей, скудны и менее точны. Отношение s для двуокиси углерода в различных неводных растворителях изменяется при 298,16° К от 0,87 для сероуглерода до 6,30 для ацетона, а приращение энергии при десорбции (ΔE) увеличивается (при температуре 293,16° К) от 1435 до 3090 кал/моль [19]. При повышении давления до 100 атм констан-

Таблица 7

Растворимости некоторых веществ в воде при 298,16° К, выраженные в мольных долях; парциальное давление растворенного вещества p_2 равно 760 мм рт. ст.

Растворенное вещество	p_2/p_2^0	$10^4 x_2 = \frac{10^4 N_2}{N_1 + N_2}$	$(p_2/p_2^0)/x_2$
CH_4	0,0103	0,242	424
CH_3F	0,0300	10,56	28,4
CH_3Cl	0,1547	19,13	80,9
CH_3Br	0,4658	29,46	158
CH_3J	1,914	33,83	566
CCl_4	6,612	6,184	10 690

та Генри может в зависимости от растворителя и температуры увеличиваться, уменьшаться и оставаться неизменной [20].

В разведенных растворах концентрация c пропорциональна мольной доле x . Поэтому представляет существенный интерес сравнить мольные доли некоторых из этих растворов с отношением парциального давления растворенного вещества к его давлению, соответствующему насыщению при той же температуре. В табл. 7 приведены данные для некоторых водных систем при парциальном давлении каждого из растворенных веществ, равном 1 атм. Из данных, приведенных в последнем столбце, видно, что эти газы и пары растворимы значительно меньше, чем это имело бы место в том случае, если бы выполнялся закон Рауля.

2. *Кинетическая теория.* Закону Генри можно дать несколько кинетических интерпретаций. В качестве простого примера приведем следующую из них. Число молекул газа, ударяющихся о поверхность жидкости, определяется уравнением (44) гл. II, в которое входит площадь поверхности Ω , молекулярная концентрация $n_{\text{газ}}$, масса молекулы m и температура T . Так как раствор разведен, большая часть поверхности состоит из молекул растворителя, и поэтому можно принять, что все столкновения молекул с поверхностью ведут к конденсации, а следовательно,

$$\text{Скорость конденсации} = \Omega n_{\text{газ}} (kT/2\pi m)^{1/2} = \Omega p / (2\pi m kT)^{1/2},$$

где p — парциальное давление газа. Для скорости испарения молекул растворенного вещества из самого верхнего слоя раствора можно записать

$$\text{Скорость испарения} = \Omega n_{\sigma} \bar{v} f(\epsilon/kT),$$

где n_{σ} — число молекул растворенного вещества на единице поверхности, \bar{v} — средняя частота колебания этих молекул относительно окружающих их молекул растворителя и $f(\epsilon/kT)$ — вероятность получения молекулой растворенного вещества и ее ближайшими соседями энергии ϵ , достаточной для выведения молекулы из раствора. Можно принять n_{σ} равным $n_{\sigma}\sigma$, где n_{σ} — молекулярная концентрация растворенного вещества, а σ — диаметр его сольватированных молекул. По аналогии с более простым случаем (стр. 287) принимаем для частоты колебания выражение

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{2m'n'\epsilon}{3\mu}},$$

в котором a представляет собой расстояние между центрами молекулы растворенного вещества и соседней молекулы растворителя, m' и n' — целочисленные постоянные уравнения Ми и μ — приведенная масса системы растворенное вещество — растворитель. Пренебрегая различием между σ и a и используя выражение (60) гл. II для распределения энергии, получаем после приравнения двух скоростей уравнение

$$\frac{p}{n_{\sigma}} = \left(\frac{m'n'kT\epsilon m}{3\mu} \right)^{1/2} e^{-\epsilon/kT} \frac{(\epsilon/kT)^{s-1}}{(s-1)!}, \quad (19)$$

объясняющее закон Генри при условии, что ϵ не зависит от состава.

3. *Термодинамическая теория.* Химический потенциал молекулы идеального газа в смеси идеальных газов определяется соотношением, выведенным в гл. XIV:

$$\mu(\text{газ}) = \mu_{\text{газ}}^{\circ} + kT \ln p,$$

где $\mu_{\text{газ}}^{\circ}$ равно $-kT \ln [(2\pi m kT)^{3/2} kT/h^3]$, а p — парциальное давление. $\mu_{\text{газ}}^{\circ}$, очевидно, не зависит от давления и состава газа. Устанавливаемая законом Генри пропорциональность между парциальным давлением в газовой фазе и концентрацией в растворе подсказывает подходящее выражение для хими-

ческого потенциала растворенного вещества, а именно

$$\mu(\text{раств. в-во}) = \mu_s^0 + kT \ln c, \quad (20)$$

в котором μ_s^0 , т. е. химический потенциал вещества в растворе с концентрацией, равной единице, в свою очередь не должен зависеть от давления и от состава раствора. В этом случае получается

$$\frac{p}{c} = e^{(\mu_s^0 - \mu_{\text{газ}}^0)/kT}. \quad (21)$$

Уравнение (20), вытекающее из закона Генри, является основой теории разбавленных растворов, развитой Вант-Гоффом. Применяя уравнение (21) к опытным данным, можно определить разность между известным химическим потенциалом газа и потенциалом растворенного вещества в стандартном состоянии с концентрацией, равной единице. Таким образом, можно получить для растворов значения свободных энергий и вывести из них многие другие свойства.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Сумма по состояниям молекулы идеального газа массы m , способной свободно двигаться в объеме V системы, содержащей N одинаковых молекул, при температуре T равна

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e}{h^3 N},$$

где h — постоянная Планка, а e — основание натуральных логарифмов. Большая же сумма по состояниям идеально-газовой системы, содержащей N_1 молекул одного типа и N_2 молекул другого типа, находится по правилу перемножения независимых сумм по состояниям:

$$F = \left[\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2} V e}{h^3 N_1} \right]^{N_1} \left[\frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2} V e}{h^3 N_2} \right]^{N_2}. \quad (22)$$

Отсюда для давления системы получается соотношение

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln F}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} = (N_1 kT/V) + (N_2 kT/V),$$

выражающее закон Дальтона. Полученный результат можно переписать также и в следующем виде:

$$V = (N_1 + N_2) kT/P = (N_1 + N_2) v,$$

где v — средний объем, который занимала бы одна молекула любого из компонентов в чистом состоянии при полном давлении системы, имеет постоянную величину при постоянных значениях T и P . Используя этот результат и приближенную формулу Стирлинга, можем придать большой сумме по состояниям такую форму

$$F = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} f_1^{N_1} f_2^{N_2}, \quad (23)$$

в которой

$$f_1 = (2\pi m_1 kT)^{3/2} e v / h^3 \quad \text{и} \quad f_2 = (2\pi m_2 kT)^{3/2} e v / h^3.$$

Уравнение (23) аналогично уравнению для большой суммы по состояниям идеального твердого раствора, где молекулы двух типов веществ становятся настолько похожими друг на друга как по занимаемому объему, так и по силам, действующим на соседние молекулы, что могут в одинаковой степени

участвовать в построении кристаллов любого желаемого состава. Структура, размеры и другие свойства решетки твердого тела остаются при этом без изменения [21]. Таким образом, для больших сумм по состояниям идеальных газовых и твердых растворов получаются аналогичные выражения. Поэтому представляется достаточно обоснованным считать, что уравнение такой же формы будет применимо и для идеальных жидких растворов. Подобное заключение в некоторых случаях справедливо, и это легко показать, выводя из уравнения (23) выражение для химического потенциала какого-либо компонента. Находим, что

$$\mu_i = -kT \ln(f_i/x_i),$$

где f_i — сумма по состояниям чистого i -го компонента при температуре и давлении смеси, а x_i — его мольная доля в растворе. Это уравнение можно также записать в форме

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln x_i,$$

которая может служить для объяснения закона Рауля [см. уравнение (4)]. Однако даже для растворов жидкостей число исследованных систем, подтверждающих этот эмпирический закон, очень мало; с другой стороны, как мы видели, он полностью непригоден для объяснения растворимости газа или твердого тела в жидкости. Поэтому уравнение (23) в общем имеет правильный вид, однако оно неполно. В нем недостает множителя, связанного с потенциальной энергией и отсутствующего в случае идеального газового раствора или не зависящего от состава в случае идеального твердого раствора. Поэтому в дальнейшем нам надлежит обратить внимание на потенциальную энергию изомегетических растворов, т. е. растворов, образованных из молекул одинаковых размеров.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ИЗОМЕГЕТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Под потенциальной энергией раствора понимают полную энергию взаимодействия всех составляющих его молекул, считающихся неподвижными. Для упрощения задачи определения потенциальной энергии мы ограничимся рассмотрением молекул, не очень отличающихся размерами и формой, а также пренебрежем влиянием удаленных молекул. Последнее ограничение равносильно утверждению, что полная энергия системы является суммой энергий взаимодействия соседних молекул.

Рассмотрим систему, содержащую N_1 молекул одного типа и N_2 молекул другого типа. Пусть каждая молекула окружена c соседними молекулами обоих типов. Из c молекул, окружающих молекулу первого типа, $c \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)$ являются при случайном распределении молекулами того же первого типа, а $c \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)$ — молекулами второго типа. Отсюда энергия взаимодействия рассматриваемой молекулы с ее c соседями, являющаяся фактически энергией ее взаимодействия со всей системой, составляет

$$c \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \Phi_{1,1} + c \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \Phi_{1,2},$$

где $\Phi_{1,1}$ — энергия взаимодействия двух молекул первого типа, а $\Phi_{1,2}$ — энергия взаимодействия для пары разнородных молекул. Так как всего имеется N_1 молекул первого типа, их полная энергия взаимодействия со всей системой равна сумме

$$\frac{N_1^2}{N_1 + N_2} c \Phi_{1,1} + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} c \Phi_{1,2}.$$

Начиная рассмотрение с одной молекулы второго типа, получим аналогичное выражение для энергии взаимодействия со всеми молекулами этого типа:

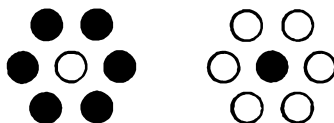
$$\frac{N_2^2}{N_1+N_2} c\varphi_{2,2} + \frac{N_1N_2}{N_1+N_2} c\varphi_{1,2}$$

Здесь $\varphi_{2,2}$ — энергия взаимодействия двух молекул второго типа. Так как мы не должны считать молекулы дважды, полная потенциальная энергия системы равна половине суммы двух этих выражений. Итак,

$$U = \frac{N_1^2}{N_1+N_2} \left(\frac{1}{2} c\varphi_{1,1} \right) + \frac{N_2^2}{N_1+N_2} \left(\frac{1}{2} c\varphi_{2,2} \right) + \frac{N_1N_2}{N_1+N_2} (c\varphi_{1,2}) \quad (24)$$

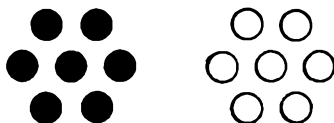
Изменение потенциальной энергии при составлении двух изолированных пар молекул смешанного типа из двух молекулярных пар типов 1,1 и 2,2, очевидно, равно $2\varphi_{1,2} - \varphi_{1,1} - \varphi_{2,2}$. Поэтому приращение потенциальной энергии при образовании одной смешанной пары при тех же условиях составит

$$\Delta\varphi = \varphi_{1,2} - \frac{1}{2} \varphi_{1,1} - \frac{1}{2} \varphi_{2,2} \quad (25)$$



Соответствующее приращение потенциальной энергии при образовании в растворе с смешанных пар из $c/2$ пар каждого типа будет равно

$$\Delta u^0 = c \left(\varphi_{1,2} - \frac{1}{2} \varphi_{1,1} - \frac{1}{2} \varphi_{2,2} \right) \quad (26)$$



Р и с. 6. Размещение молекул, рассматриваемое при выводе энергии взаимодействия Δu^0 .

Физический смысл величины Δu^0 можно понять из рис. 6; она представляет собой половину разности энергии двух конфигураций молекул, показанных в верхней и нижней частях рисунка. Величину Δu^0 можно назвать энергией взаимобмена, так как она представляет собой среднее увеличение энергии одной молекулы того или иного сорта при замене всех ее соседей молекулами другого сорта. После некоторой перегруппировки членов получаем для потенциальной энергии системы такое выражение:

$$U = N_1 \left(\frac{1}{2} c\varphi_{1,1} \right) + N_2 \left(\frac{1}{2} c\varphi_{2,2} \right) + \frac{N_1N_2}{N_1+N_2} \Delta u^0$$

Путем анализа форм этого уравнения соответственно при N_1 и N_2 , равных нулю, легко убедиться, что $\frac{1}{2} c\varphi_{2,2}$ является средней потенциальной энергией одной молекулы второго типа в чистой жидкости (или твердом теле), а $\frac{1}{2} c\varphi_{1,1}$ представляет собой среднюю потенциальную энергию молекулы первого типа в чистом конденсированном состоянии. Обозначая эти величины через u_2^0 и u_1^0 , получаем окончательную форму выражения для полной потенциальной энергии системы:

$$U = N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + \frac{N_1N_2}{N_1+N_2} \Delta u^0 \quad (27)$$

Парциальные молекулярные потенциальные энергии двух типов молекул будут равны

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dU}{dN_1}\right)_{N_2} &= u_1 = u_1^0 + \left(\frac{N_2}{N_1+N_2}\right)^2 \Delta u^0 \\ \left(\frac{dU}{dN_2}\right)_{N_1} &= u_2 = u_2^0 + \left(\frac{N_1}{N_1+N_2}\right)^2 \Delta u^0. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Эти соотношения дают возможность представить выражение для потенциальной энергии в такой форме [22]:

$$U = N_1 u_1 + N_2 u_2.$$

Отсюда, между прочим, видна справедливость уравнения Гиббса — Дюгема; это уравнение принимает при абсолютном нуле следующий вид:

$$N_1 \left(\frac{du_1}{dN_2}\right)_{N_1} + N_2 \left(\frac{du_2}{dN_2}\right)_{N_1} = 0.$$

Из уравнения (27) непосредственно получается выражение для увеличения потенциальной энергии ΔU при образовании из чистых компонентов раствора, содержащего N_1 молекул первого типа и N_2 молекул второго типа:

$$\Delta U = \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}\right) \Delta u^0. \quad (29)$$

Для рассматриваемой статической системы эта величина представляет собой тепло, поглощаемое при смешении чистых компонентов. Вводя обозначение для мольной доли первого компонента $\left(x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = N_1/N\right)$, получаем выражение

$$\Delta U = x_1 (1 - x_1) N \Delta u^0,$$

из которого видно, что теплота смешения, положительная или отрицательная, имеет максимальное значение, когда $x_1 = 1/2$. Таким образом, наибольший тепловой эффект наблюдается при образовании эквимолекулярного раствора.

Тепловой эффект отсутствует, когда Δu^0 равно нулю; важно отметить, что это не означает идентичности $\varphi_{1,1}$ и $\varphi_{2,2}$. Если, например, $\varphi_{1,1}$ было бы равно 20 произвольным единицам, а $\varphi_{2,2} = 100$, то Δu^0 и в данном случае равнялось бы нулю, если бы $\varphi_{1,2}$ составляло 60 единиц [см. уравнение (26)]. Если же $\varphi_{1,1}$ и $\varphi_{2,2}$ различаются очень сильно, приведенные рассуждения теряют смысл, так как тогда, несмотря на принятое равенство размеров, нельзя постулировать случайное распределение.

ТЕОРИЯ ВАН-ЛААРА

Комбинируя уравнения (23) и (27), получаем следующее выражение для большой суммы по состояниям системы, образованной хаотически смешанными молекулами одинаковых размеров:

$$F = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} f_1^{N_1} f_2^{N_2} e^{-U/kT}. \quad (30)$$

Термодинамические функции такой системы получают непосредственно из F методами, описанными в гл. VIII. Например, свободная энергия

Гельмгольца определяется соотношением

$$A = -kT \ln F = N_1 \left[-kT \ln f_1 + kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + u_1^0 \right] + \\ + N_2 \left[+kT \ln f_2 + kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} + u_2^0 \right] + \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \right) \Delta u^0. \quad (31)$$

Аналогично

$$E = kT^2 \left(\frac{d \ln F}{dT} \right)_V.$$

Если примем, что энергия взаимодействия Δu^0 не зависит от температуры, то получим соотношение

$$E = N_1 (\epsilon_1 + u_1^0) + N_2 (\epsilon_2 + u_2^0) + \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \right) \Delta u^0. \quad (32)$$

Энтропия задается уравнением

$$ST = E - A = N_1 \left[\epsilon_1 + kT \ln f_1 - kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right] + \\ + N_2 \left[\epsilon_2 + kT \ln f_2 - kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right]. \quad (33)$$

Пусть ΔA является увеличением свободной энергии при изотермическом образовании системы из ее компонентов, т. е.

$$\Delta A = A - (A_1 + A_2),$$

где A_1 и A_2 — соответственно свободные энергии N_1 молекул первого типа и N_2 молекул второго типа. Отсюда

$$\Delta A = N_1 kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} + \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \right) \Delta u^0. \quad (34)$$

Аналогично увеличение полной энергии при образовании раствора равно

$$\Delta E = \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \right) \Delta u^0. \quad (35)$$

Сопоставление с уравнением (29) показывает обоснованность допущения, что движение молекул в растворах и чистых жидкостях одинаково. Наконец,

$$\Delta S = (\Delta E - \Delta A)/T = -N_1 k \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) - N_2 k \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right).$$

При получении одного моля раствора $N_1 + N_2 = N_0$, т. е. числу Авогадро. Деля каждый член уравнения для ΔS на $N_0 k$, получаем соотношение

$$\Delta S/R = -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2, \quad (36)$$

находящееся в точном соответствии с формулой для смешения идеальных газов; x обозначает здесь мольную долю.

Частная производная A [уравнение (31)] по N_1 представляет собой химический потенциал

$$\mu_1 = -kT \ln f_1 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + u_1^0 + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0. \quad (37)$$

Ясно, что когда N_2 равно нулю, химический потенциал чистого компонента равен

$$\mu_1^0 = -kT \ln f_1 + u_1^0.$$

Отсюда

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0. \quad (38)$$

Эти соотношения являются упрощенными формами более общих уравнений, полученных Ван-Лааром [23]. Принятый в настоящее время метод вывода этих уравнений принадлежит в основном Гейтлеру [24], который, подобно Ми в его теории жидкостей, ограничился рассмотрением структуры решетки типа каменной соли. Как уже подчеркивалось, первоначально эти уравнения относились к молекулам одинаковых размеров, образующих растворы без изменения объема, однако возможно, что в общей форме их можно применять и к другим системам. Решить этот вопрос можно только на основании опытных данных. Поэтому в дальнейшем мы рассмотрим некоторые известные свойства растворов в свете изложенной упрощенной формы теории Ван-Лаара, а позже обратимся к довольно сложной, частично им решенной задаче распространения теории на молекулы разных размеров и на образование растворов при постоянном давлении.

1. *Парциальное давление.* Как мы видели, при давлении P и температуре T химический потенциал молекул первого типа в растворе равен

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0, \quad (38)$$

а химический потенциал идеального газа в смеси идеальных газов выражается соотношением

$$\mu_1(\text{газ}) = -kT \ln \left[\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2} kT}{h^3} \right] + kT \ln p_1,$$

которое можно представить также в такой форме:

$$\mu_1(\text{газ}) = \mu_1^0(\text{газ}) + kT \ln (p_1/p_1^0).$$

В последнем уравнении нулем в верхнем индексе отмечены величины для такого состояния с которым сравнивается всякое другое («стандартное состояние»). В данном случае удобно считать, что p_1^0 представляет собой давление пара первого компонента при температуре системы. Равновесие между жидким чистым компонентом и его паром устанавливается, когда

$$\mu_1^0(\text{жидкость}) = \mu_1^0(\text{газ}).$$

Отсюда

$$kT \ln \left(\frac{p_1}{p_1^0} \right) = kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0,$$

или

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} e^{\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT}}. \quad (39)$$

Аналогичное выражение получается для второго компонента раствора:

$$\frac{p_2}{p_2^0} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} e^{\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT}}.$$

Таким образом, парциальное давление любого из компонентов выражается через его мольную долю x следующим уравнением:

$$\frac{p}{p^0} = x e^{(1-x)^2 \alpha}, \quad (40)$$

в котором

$$\alpha = \Delta u^0 / kT. \quad (41)$$

Это соотношение представлено графически на рис. 7 при различных значениях α . Ясно, что значение $\alpha = 2$ является наибольшим из имеющих физический смысл, так как с еще большими значениями уравнение допускает суще-

ствование двух и даже трех растворов различного состава с одинаковым парциальным давлением, а это невозможно при наличии только одной фазы. Следовательно, между критической температурой раствора, соответствующей появлению новой фазы, и значением Δu^0 существует следующее соотношение:

$$kT_c = \Delta u^0/2. \tag{42}$$

T_c называют также критической температурой растворимости. Эти выводы подтверждаются наблюдениями, показывающими, что до настоящего времени в гомогенной двухкомпонентной системе не было зафиксировано парциальное давление, которое превышало бы давление чистого компонента при той же температуре. Растворам, подчиняющимся закону Рауля, соответствует значение $\alpha = 0$. На рис. 8 приведены экспериментальные кривые зависимости парциальных давлений нормальных спиртов алифатического ряда от содержания их в водных растворах при 298,16° К [25]; можно отметить их поразительное сходство с теоретическими кривыми, представленными на рис. 7.

Величины давления пара водных растворов сахара были точно определены [26] динамическим методом [27] при 0° С в потоке воздуха с применением серной кислоты в качестве абсорбента. Полученные результаты приведены в двух первых столбцах табл. 8. Третий столбец содержит мольную долю воды, рассчитанную из весового состава раствора. Если бы закон Рауля оправдывался, то численные значения во втором и третьем столбцах совпадали бы. Четвертый столбец дает значения α , рассчитанные по уравнению (40), а пятый столбец — парциальные давления воды согласно теории Ван-Лаара при отношении $\Delta u^0/kT$, равном -7,06.

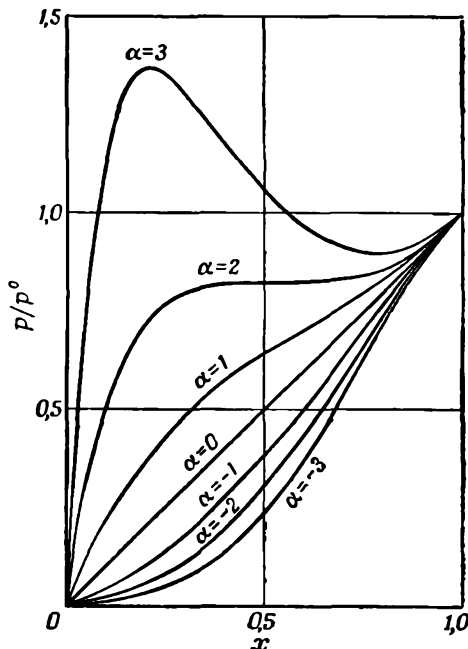


Рис. 7.

Таблица 8

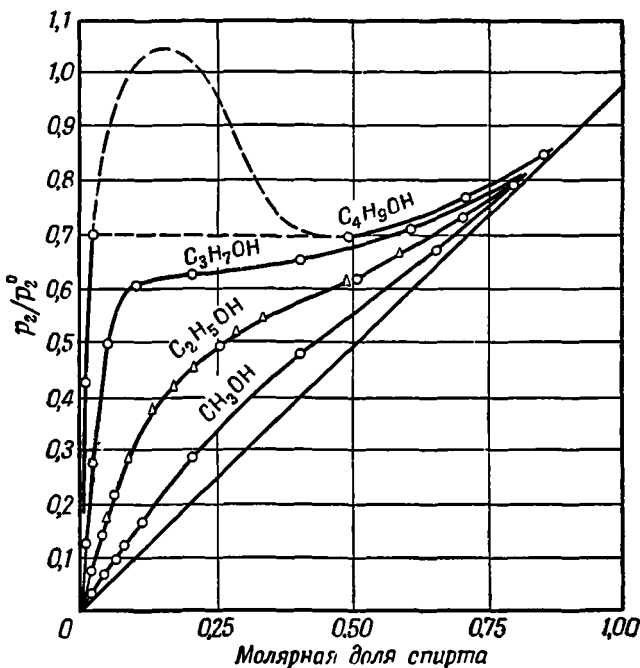
Парциальные давления воды над водными растворами тростникового сахара при 273,16° К

w_2 , вес сахара в 100 г воды	p_1/p_1^0 (наблюдаемое значение)	$\frac{N_1}{N_1+N_2}$	$-\frac{\Delta u^0}{kT}$	p_1/p_0 (вычисленное значение по уравне- нию Ван-Лаара (35) при $\Delta u^0/kT = -7,06$)	Δ
56,50	0,9655	0,9712	6,94	0,9656	-0,0001
81,20	0,9486	0,9592	7,06	0,9479	+0,0007
112,00	0,9233	0,9445	7,33	0,9264	-0,0031
141,00	0,8988	0,9311	7,42	0,9001	-0,0013
183,00	0,8632	0,9120	7,11	0,8636	-0,0004
217,50	0,8321	0,8973	6,88	0,8340	-0,0019
243,00	0,8133	0,8865	6,69	0,8093	+0,0040

Как видно, эти значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Тем не менее не следует делать слишком поспешного вывода о соответствии теории опыту.

2. *Общее давление.* Сумма парциальных давлений обоих компонентов дает общее давление пара над раствором:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) e^{\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT}} + p_2^0 \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) e^{\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT}}.$$



Р и с. 8. Относительные парциальные давления предельных спиртов в воде при 298,16° К.

Можно опять положить x равным мольной доле первого компонента $[N_1/(N_1 + N_2)]$ и представить общее давление системы в виде соотношения

$$P = p_1^0 x e^{(1-x)^2 \Delta u^0/kT} + p_2^0 (1-x) e^{x^2 \Delta u^0/kT}. \quad (43)$$

Это уравнение иллюстрируется рис. 9—12, на которых две нижние кривые представляют собой парциальные давления компонентов, отнесенные к давлениям тех же компонентов в чистом состоянии, а верхние кривые изображают общее давление в такой системе, в которой для удобства изображения условно принято, что обе чистые жидкости обладают одинаковым давлением пара. Из изложенного ясно, что теория в состоянии объяснить как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля, а равным образом и появление новой фазы. В целях проверки количественного согласия можно определить $\Delta u^0/kT$ из опытного давления P' эквимольного раствора. Положив $x = \frac{1}{2}$, уравнение (43) можно записать в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\Delta u^0}{kT} = 4 \ln \left(\frac{2P'}{p_1^0 + p_2^0} \right). \quad (43a)$$

В табл. 9 приведены примеры, заимствованные у Завидского [4]. Вычисляя парциальные давления p_1 и p_2 по уравнению (43) с этими значениями α ,

Таблица 9

Определение энергии взаимобмена Δu^0 из данных по давлению пара
(в мм рт. ст.)

Т°, К	Компонент 1	Компонент 2	P_1^0	P_2^0	P'	$\Delta u^0/kT$	ΔU^0 , кал/моль
323,10	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_6	237	268	252,5	0	0
308,27	CS_2	$CH_2(OCH_3)_2$	510	342,5	647,5	+0,673	+1026
308,27	$CHCl_3$	$(CH_3)_2CO$	294	344	253	-0,927	-569

получаем кривые, совмещающиеся с экспериментальными для систем дихлорэтан — бензол и хлороформ — ацетон. Поэтому их нельзя показать на рисунках, подобных рис. 1 и 3. Однако в случае системы метанол — сероуглерод появляется систематическое расхождение опытной (рис. 2, сплошная линия) и теоретической (прерывистая линия) кривых, достигающее 6%. Раствор, имеющий максимум или минимум давления пара, называется азеотропным, или азеотропом. Состав такого раствора совпадает с составом пара, находящегося с ним в равновесии. В экстремальной точке производная $(dP/dx_1)_1$ равна нулю.

Таким образом, из уравнения (43) получается

$$x_1^{az} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{kT}{\Delta u^0} \ln \frac{P_1^0}{P_2^0} \right]. \quad (44)$$

Изменение состава азеотропной смеси с температурой определяется уравнением

$$\frac{dx_1^{az}}{dT} = (k/2\Delta u^0) (a_1 - a_2), \quad (44a)$$

где a_1 и a_2 означают первые константы в уравнении для давления пара [уравнение (16) гл. XVI].

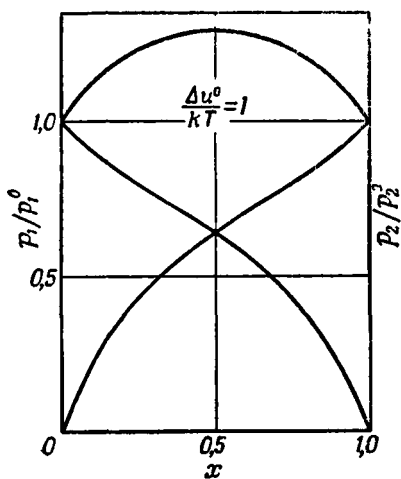
В целях изучения вопроса, зависит ли энергия взаимобмена, выражаемая уравнением (43a), от температуры, можно сначала рассмотреть некоторые данные, касающиеся давления в системе сероуглерод — хлороформ [28]. Результаты, приведенные в табл. 10, показывают, что ΔU^0 , за единственным исключением, уменьшается с повышением температуры, следуя приблизительно линейному соотношению:

$$\Delta U^0 = 1268 - 3,16T.$$

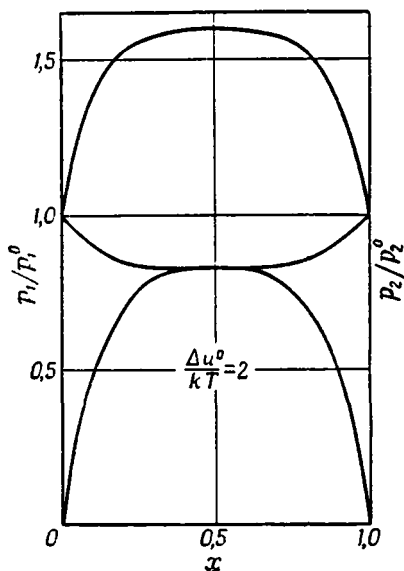
Таблица 10

Энергия взаимобмена системы $CS_2 - CHCl_3$ при различных температурах (давление в мм рт. ст.)

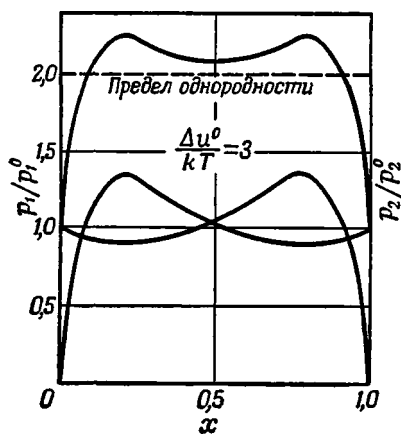
т°, С	P'	P_1^0	P_2^0	ΔU^0 , кал/моль
0	113,4	125,2	62,6	410
10	177,5	198	102	379
20	266	301	162	324
30	396	443	253	304
40	561	630	370	287
60	1038	1162	754	218
80	1850	2025	1408	275



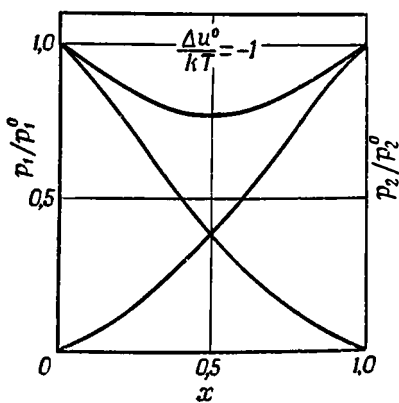
Р и с. 9.



Р и с. 10.



Р и с. 11.



Р и с. 12.

Р и с. 9—12. Общие и парциальные давления бинарных жидких систем.

Аналогичная обработка данных, характеризующих давления пара системы диэтиловый эфир — хлороформ [29], ведет к уравнению

$$\Delta U^0 = -1761 + 3,70T.$$

При более тщательном исследовании систем, состоящих из четыреххлористого углерода и циклогексана [29], находим, что

$$\Delta U^0 = 281 - 0,47T.$$

Независимо от того, положительна или отрицательна энергия обмена системы, при повышении температуры она стремится к нулю и, таким образом, отклонение от идеальности уменьшается.

3. *Осмотическое давление.* Термодинамическим условием осмотического равновесия является равенство химических потенциалов компонента, способного проходить через мембрану (обычно растворителя), по обе стороны закрепленной полупроницаемой мембраны (см. гл. I). Как показывает опыт, равновесие можно сохранить только в том случае, если давление P , действующее с одной стороны мембраны на раствор, превышает давление P^0 , действующее с другой стороны мембраны на растворитель. Как было показано, химический потенциал компонента 1, который мы будем считать растворителем, выражается для бинарного раствора следующей формулой:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0; \quad (38)$$

μ и μ_1^0 являются функциями температуры T и давления P раствора. Химический потенциал чистого растворителя при этой же температуре, но другом давлении (P^0) равен

$$\mu = \mu_1^0 + \int_P^{P^0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = \mu_1^0 + \int_P^{P^0} v_1 dP,$$

где v_1 — парциальный молекулярный объем растворителя. Если растворитель рассматривать как несжимаемый, то получим

$$\mu = \mu_1^0 + (P^0 - P) v_1.$$

Более точное выражение находится с помощью уравнения изотермы (7) гл. XVI, примененного для растворителя. Осмотическое равновесие устанавливается при $\mu_1 = \mu$. Отсюда [30]

$$\Pi = P - P^0 = \frac{kT}{v_1} \left[\ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) - \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT} \right]. \quad (45)$$

Используя уравнение (39), можем представить результат в форме

$$\Pi = \frac{kT}{v_1} \ln \frac{p_1^0}{p_1}, \quad (46)$$

которая была получена ранее и является более общей [31]. При малой мольной доле растворенного вещества (а это может иметь место в довольно концентрированных растворах) можно пренебречь последним членом уравнения [45] и разложить в ряд логарифм $[\ln(1+x) = x - (1/2)x^2 + \dots]$, ограничившись только первым членом. Тогда

$$\Pi = kT (N_2/N_1 v_1) \approx kT n_2, \quad (I, 16)$$

где n_2 представляет собой молекулярную концентрацию [32]. Данные, приведенные в табл. 11, показывают, насколько хорошо опытные осмотические давления водных растворов сахара описываются уравнением (46) или (45) с экспериментальным значением $-7,06$ для $\Delta u^0/kT$. В качестве парциальных

Таблица 11

Осмотические давления растворов сахара в воде
(наблюдаемые значения и вычисленные по теории Ван-Лаара)

$v_1 \times 10^{22}$, см ³ /молекула	Весовая доля сахара	Мольная доля воды	П, атм	
			вычислено по уравнению Ван-Лаара (45)	по данным на- блюдений Беркли и его сотрудников
2,9588	0,3610	0,9712	43,87	43,84
2,9499	0,4481	0,9592	66,95	67,67
2,9419	0,5283	0,9445	99,08	100,43
2,9384	0,5851	0,9311	132,02	134,71

молекулярных объемов взяты экспериментальные значения, относящиеся к различным растворам во всех случаях при атмосферном давлении. К сожалению, не представляется возможным в полной мере оценить сжимаемость молекул воды при давлениях, достигавшихся в этих опытах. При наиболее высоком давлении поправка составляет приблизительно 0,3% и действует в направлении сближения экспериментальных и вычисленных значений осмотического давления.

Более строгая и общая теория осмоса была дана Адэром [33] и Скэтчардом [34].

4. *Теплота смешения.* Теплота смешения двух жидкостей определяется как теплота, выделяющаяся при образовании раствора из компонентов при постоянном давлении. Эта теплота, следовательно, равна взятой с отрицательным знаком величине ΔH , являющейся избытком теплосодержания раствора над суммарным теплосодержанием соответствующих количеств чистых компонентов. Пренебрегая здесь различием между тепловыми эффектами при постоянных давлении и объеме, получим значение ΔH для произвольного количества раствора:

$$\Delta H = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 = \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) (N_1 + N_2) \Delta u^0.$$

Переходя к одному молю раствора, подставляем число Авогадро N_0 вместо $(N_1 + N_2)$. Отсюда, пользуясь мольными долями, имеем

$$\Delta H = x_1 x_2 N_0 \Delta u^0 = x_1 (1 - x_1) \Delta U^0. \quad (47)$$

Таким образом, теплота, поглощаемая при образовании одного моля раствора, должна одинаково зависеть от обеих мольных долей, имея максимальное или минимальное значение при $x = 1/2$. Кроме того, ΔU^0 должно быть в четыре раза больше ΔH для эквимольного раствора.

Согласно калориметрическим измерениям, ΔH в случае бинарных жидких смесей неполярных веществ имеет порядок величины 10 кал/моль. Если полярна только одна из жидкостей, то ΔH по порядку величины достигает 100 кал/моль; если же, наконец, обе жидкости полярны, порядок величины ΔH составляет 1000 кал/моль. Надо сказать, что это всего лишь приближенные ориентировочные данные.

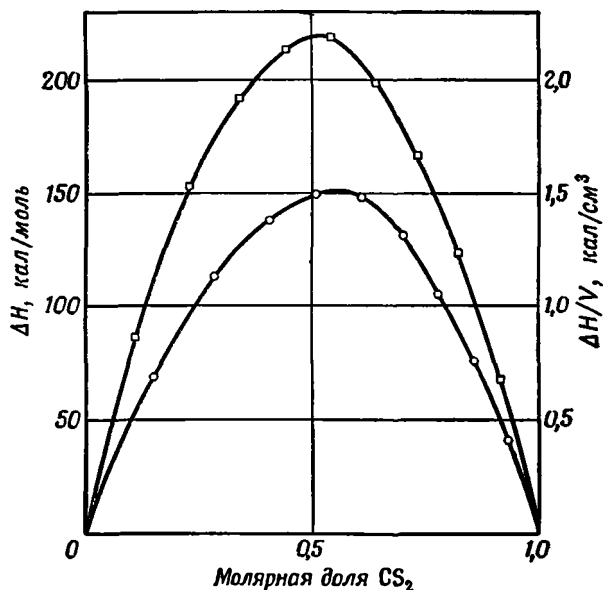
Уравнение (47) будет нами применено к смесям бензола и четыреххлористого углерода при 290° К. Шмидт [28] выражал состав изучавшихся им растворов в весовых долях бензола, а тепловой эффект относил к образованию 1 г раствора. Эти данные можно легко выразить в мольных долях, а теплоты отнести к образованию одного моля. Используя уравнение (47), видим, что ΔU^0 для этой системы и данной температуры имеет среднее значение 112 кал и остается постоянным при изменении состава раствора (табл. 12).

Калориметрическое значение $\Delta U^0 = 106$ кал [35].

Аналогичные результаты для системы сероуглерод — хлороформ представлены нижней кривой на рис. 13, из которого видно, что максимум соответствует мольной доле сероуглерода, равной 0,56. Поэтому кривая не вполне симметрична. Следует также отметить, что ΔU^0 , определенное из термических данных, для эквимольной смеси равно 590 кал, что существенно превышает значение, найденное из данных о давлении пара (350 кал) (табл. 10). О верхней кривой на рис. 13 будет сказано позже.

5. *Растворимость твердых тел.* Согласно рассматриваемой теории, химический потенциал растворенного вещества выражается уравнением, аналогичным соотношению (38), и равен

$$\mu_2(\text{раств. в-во}) = \mu_2^0 + kT \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0. \quad (48)$$



Р и с. 13. Увеличение теплосодержания при образовании одного моля смеси сероуглерода и хлороформа при 290°К.

Нижняя кривая — зависимость ΔH от мольной доли CS_2 . Верхняя кривая — зависимость $\Delta H/V$ от объемной доли CS_2 .

Обозначим мольную долю растворенного вещества в насыщенном растворе через s . Тогда, учитывая, что μ_2 (растворенное вещество) должно равняться

химическому потенциалу кристаллического вещества, получим

$$kT \ln s + (1-s)^2 \Delta u^0 = \mu_{\text{крист}} - \mu_2^0 = -\Delta G^0/N_0, \quad (49)$$

где ΔG^0 представляет собой избыток свободной энергии Гиббса для одного моля растворенного вещества в стандартном состоянии по сравнению с энергией одного моля кристалла при тех же температуре и давлении. Дифференцируя уравнение по температуре при постоянном давлении и используя формулу Гиббса — Гельмгольца, получаем соотношение

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln s}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0 + (1-s)^2 \Delta U^0}{1-2s(1-s)(\Delta U^0/RT)}. \quad (50)$$

Здесь ΔH^0 является избытком теплосодержания одного моля растворенного вещества в его стандартном состоянии над мольным теплосодержанием кристалла. Эту величину можно сравнить со скрытой теплотой плавления L . Соотношение (50) после его преобразования позволяет определять ΔU^0 из данных, характеризующих растворимость, а также по зависимости растворимости от температуры и скрытой теплоты плавления:

$$\Delta U^0 = \frac{RT \left(\frac{\partial \ln s}{\partial \ln T} \right)_P - L}{2s(1-s) \left(\frac{\partial \ln s}{\partial \ln T} \right)_P + (1-s)^2}. \quad (51)$$

Применение этого уравнения к растворимости иода в сероуглероде (соответствующие данные приведены в табл. 13) показывает, что ΔU^0 в противоречии с нашим предположением зависит от температуры ($\Delta U^0 = 6808 - 16,3 T$).

Таблица 13

Определение ΔU^0 по растворимости иода в сероуглероде

$T, ^\circ\text{K}$	s , мольная доля иода	$RT^2 \left(\frac{d \ln s}{dT} \right)_P$, кал/г-моль	L , кал/г-моль	ΔU^0 кал/г-моль
253,16	0,0122	4501	1393	2608
273,16	0,0232	4666	1503	2354
293,16	0,0418	4829	1613	2032
313,16	0,0710	4992	1722	1702

Другой метод определения энергии взаимодействия из данных по растворимости основан на применении уравнения (49). Если в качестве стандартного состояния растворенного вещества в растворе принять чистую жидкость при тех же температуре и давлении, то ΔG^0 при температуре плавления должно равняться нулю. Отсюда следует, что

$$\Delta U^0 = -\frac{RT_{\text{пл}} \ln s_{\text{пл}}}{(1-s_{\text{пл}})^2}, \quad (52)$$

где $s_{\text{пл}}$ — растворимость при температуре плавления. Подставляя значения $T_{\text{пл}} = 386,8^\circ\text{K}$ и $s_{\text{пл}} = 0,3676$, определенные с помощью эмпирического уравнения для раствора иода в сероуглероде, находим, что ΔU^0 равно 1924 кал, что удовлетворительно согласуется с данными табл. 13. Если принять для раствора иода в сероуглероде упрощенное выражение ($L = 1610 + 5,5T$), то можно считать, что теория согласуется с данными Арктовского.

Вернемся к обсуждаемому уравнению (49), записав его в таком виде:

$$RT \ln s + (1-s)^2 \Delta U^0 = -\Delta H^0 + T\Delta S^0, \quad (53)$$

где ΔS^0 — избыток молярной энтропии растворенного вещества в его стандартном состоянии в растворе над энтропией кристалла при тех же температуре и давлении. Учитывая, что

$$\Delta \bar{H}^0 = L = L_0 + \int_0^T \Delta C dT$$

и

$$\Delta S^0 = \int_0^T \Delta C d \ln T + \text{const},$$

можно, допустив независимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры, прийти к выводу, что

$$\ln s + (1-s)^2 \frac{\Delta U^0}{RT} = -\frac{L_0}{RT} - \frac{\Delta C}{R} + \frac{\Delta C}{R} \ln T + \text{const}.$$

При температуре плавления члены слева равны нулю; это дает возможность определить константу. Отсюда

$$\ln s + (1-s)^2 \frac{\Delta U^0}{RT} = -\frac{L_0}{RT} + \frac{L_0}{RT_{\text{пл}}} + \frac{\Delta C}{R} \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}}. \quad (54)$$

Выражая логарифм растворимости твердого вещества как функцию температуры, можно представить это уравнение в виде

$$\ln s = \left(\frac{L_0}{RT_{\text{пл}}} - \frac{\Delta C_P}{R} \ln T_{\text{пл}} \right) + \frac{\Delta C}{R} \ln T - \frac{[L_0 - (1-s)^2 \Delta U^0]}{RT}. \quad (54a)$$

Эта зависимость широко известна в форме следующего соотношения:

$$\lg s = a - b \lg T - c(T)/T.$$

При низких температурах функция $c(T)$ приблизительно постоянна, и, поскольку коэффициент при $\lg T$ обычно невелик, кривая зависимости $\lg s$ от $1/T$ при низких температурах близка к прямой линии, точнее, имеет очень малую кривизну. Однако при приближении к точке плавления кривая делается более сложной; ее можно лучше описать, если возвратиться к уравнению (50), учитывая равенство $T^2(d \ln s/dT) = -d \ln s/d(1/T)$. Тогда оказывается, что при температуре плавления, когда s равно единице, $d \ln s/d(1/T)$ равняется просто $-L_{\text{пл}}/R$. Кроме того, производная равна бесконечности в двух точках, определяемых уравнением

$$s = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{2RT}{\Delta U^0}}}{2}. \quad (55)$$

Общий вид кривой напоминает в этом случае букву s [36].

6. *Понижение точки заморзания растворителя.* Уравнение (54) в применении к растворителю, а не к растворенному веществу имеет вид

$$\ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta U^0}{RT} = -\frac{L_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) + \frac{\Delta C}{R} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{пл}}} \right), \quad (56)$$

причем скрытая теплота, температура плавления и изменение теплоемкости относятся теперь к растворителю. После разложения последнего члена в ряд и пренебрежения всеми степенями $(T - T_{\text{пл}})/T_{\text{пл}}$, за исключением первой, получаем выражение для понижения точки заморзания растворителя:

$$T_{\text{пл}} - T = \frac{RTT_{\text{пл}}}{L_T} \left[\ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) - \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta U^0}{RT} \right]. \quad (57)$$

Для малых молярных долей растворенного вещества это уравнение аппроксимируется следующим образом:

$$T_{\text{пл}} - T = \frac{RTT_{\text{пл}}}{L_T} \left[\frac{N_2}{N_1 + N_2} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2\Delta U^0}{RT} \right) \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \right]. \quad (57a)$$

Легко заметить, что понижение точки замерзания для растворов рассматриваемого типа отличается от соответствующей величины для идеального раствора на $T_{\text{пл}} (\Delta U^0 / L_T) x_2^2$, где x_2 — молярная доля растворенного вещества. Кружочками на рис. 14 показаны точки замерзания бензольных растворов,

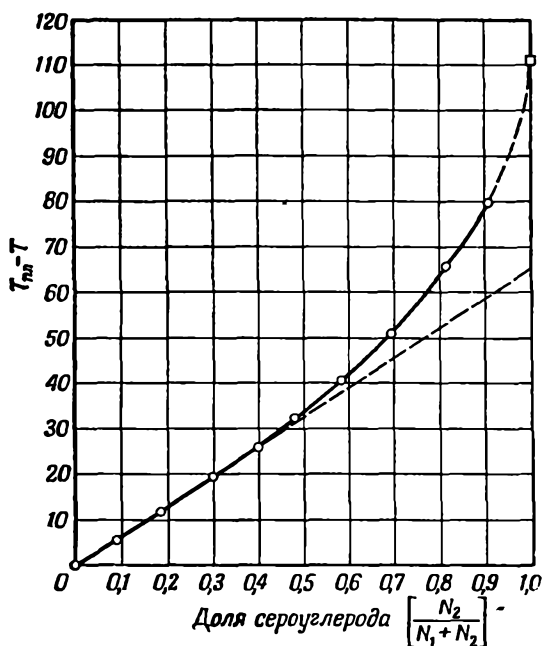


Рис. 14. Понижение точки замерзания бензола, вызванное большими молярными долями сероуглерода в качестве растворенного вещества.

ного значения вязкости и определенное по вязкости свободное пространство рассматривались как функции молярной и объемной долей раствора, однако при этом не было получено достаточно удовлетворительного эмпирического соотношения.

Коэффициент взаимодиффузии в растворах, составленных из молекул одинаковых размеров (изомергетические растворы), можно получить, исходя из уравнения (38) для химического потенциала одного из компонентов. Средняя сила, действующая на одну молекулу первого типа в направлении оси x , равна частной производной μ_1 по x , взятой при условии постоянства объема, температуры и общего числа молекул $N_1 + N_2$. В случае, если μ_1^0 и Δu^0 не зависят от x , сила равна

$$X_1 = - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} = - \frac{kT}{N_1} \frac{dN_1}{dx} - 2 \frac{N_2}{(N_1 + N_2)^2} \Delta u^0 \frac{dN_2}{dx}.$$

Используя равенство $dN_1/dx = -dN_2/dx$, вытекающее из постоянства $N_1 + N_2$, и переходя от чисел молекул к концентрациям, получаем

$$X_1 = \left[- \frac{kT}{n_1} + \frac{2n_2}{(n_1 + n_2)^2} \Delta u^0 \right] \frac{dn_1}{dx}.$$

содержащих различные молярные доли сероуглерода [37]; квадратик обозначает точку замерзания сероуглерода. Прямая линия имеет теоретический наклон ($65,67^\circ$), вычисленный для идеального раствора из скрытой теплоты и температуры плавления бензола. Если температура понижается меньше чем на 25° , то трудно обнаружить отклонение от идеальности. Полное изучение экспериментальной кривой показывает, что уравнение (56) в общем случае неприменимо, так как рассчитанные из него значения ΔU^0 быстро увеличиваются с ростом температуры, а значения ΔC противоречат калориметрическим данным.

7. Диффузия и вязкость. Делались многочисленные попытки [38] установления связи между вязкостью раствора и его составом. При этом сама вязкость, ее обратная величина, кубический корень из числен-

Если на молекулу действует только сила сопротивления, прямо пропорциональная скорости u , то уравнением движения является равенство $X_1 + X_{1,r} = 0$, где $X_{1,r} = -C_1 u$. Таким образом, скорость в стационарном состоянии равна

$$u = \frac{1}{C} \left[-\frac{kT}{n_1} + \frac{2n_2}{(n_1+n_2)^2} \Delta u^0 \right] \frac{dn_1}{dx}.$$

Аналогично определяется стационарная скорость молекул второго компонента:

$$v = \frac{1}{C} \left[-\frac{kT}{n_2} + \frac{2n_1}{(n_1+n_2)^2} \Delta u^0 \right] \frac{dn_2}{dx}.$$

Постоянная силы сопротивления C принимается одинаковой для обоих типов молекул, поскольку речь идет о частицах одинаковых размеров, движущихся в общей среде. Через единицу площади плоского сечения, перпендикулярного оси движения, в 1 сек будет проходить следующее число молекул:

$$\frac{dN_1}{dt} = un_1; \quad \frac{dN_2}{dt} = vn_2,$$

коэффициент диффузии равен $-(dN/dt)/(dn/dx)$. Отсюда для любого типа молекул

$$D = \frac{kT}{C} \left[1 - \frac{2n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2} \frac{\Delta u^0}{kT} \right].$$

Следовательно, коэффициент диффузии должен одинаково зависеть от мольных долей, имея в зависимости от знака $\Delta u^0/kT$ максимальное или минимальное значение $D^0 [1 - (\Delta u^0/2kT)]$, когда $n_1 = n_2$. Если принять закон Стокса, то отношение вязкости раствора к вязкости какого-либо чистого компонента выражается формулой

$$\frac{\eta}{\eta^0} = \left[1 - \frac{2n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2} \frac{\Delta u^0}{kT} \right]^{-1}. \quad (58)$$

При малых концентрациях второго компонента уравнение (58) можно заменить приближенным уравнением:

$$\frac{\eta}{\eta^0} = 1 + \frac{2n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2} \frac{\Delta u^0}{kT} \approx 1 + 2\theta_2 \frac{\Delta u^0}{kT};$$

здесь θ_2 — мольная доля второго компонента.

Эти соотношения применимы к растворам веществ, имеющих молекулы одинаковых размеров и одинаковые вязкости. Если же молекулы обладают разными размерами, перенос через единицу поверхности можно выразить так:

$$\frac{dN_1}{dt} = (\omega_0 + u) n_1$$

и

$$\frac{dN_2}{dt} = (\omega_0 + v) n_2,$$

где ω_0 обозначает суммарный перенос через единицу площади сечения какой-то порции раствора, движущейся без изменения состава. Используя условие, что $dn_1/dt + dn_2/dt = 0$, можно исключить ω_0 . Тогда

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} (u - v)$$

и

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} (u - v).$$

Подставляя выражения, найденные для u и v , получим

$$\frac{dN_1}{dt} = \left[-kT \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2}{(n_1 + n_2) C_1 C_2} + 2\Delta u^0 \frac{n_1 n_2 (n_1 C_1 + n_2 C_2)}{(n_1 + n_2)^2 C_1 C_2} \right] \frac{dn_1}{dx}.$$

Аналогичное выражение получается и для скорости переноса молекул второго типа, если dn_1/dx заменить на dn_2/dx . Коэффициент взаимодиффузии соответственно равен

$$D = kT \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2}{(n_1 + n_2) C_1 C_2} \left[1 - \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \frac{2\Delta u^0}{kT} \right].$$

Если принять уравнение Стокса для каждого коэффициента сопротивления C , получим

$$\eta = \frac{kT}{6\pi D} \left[\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \frac{1}{r_2} + \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \frac{1}{r_1} \right] \left[1 - \frac{2n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \frac{\Delta u^0}{kT} \right].$$

Это наиболее общее уравнение, получаемое без введения специальных допущений. Опыт показывает, что коэффициент взаимодиффузии смесей газов даже в случае сильно различающихся молекул очень мало зависит от состава. Допустим, что D постоянно также и для рассматриваемых здесь жидких систем. В этом случае воспользуемся следующими выражениями для вязкостей чистых компонентов:

$$\eta_1^0 = \frac{kT}{6\pi D r_2}; \quad \eta_2^0 = \frac{kT}{6\pi D r_1}.$$

Отсюда

$$\eta = \left[\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \eta_1^0 + \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \eta_2^0 \right] \left[1 - \frac{2n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \frac{\Delta u^0}{kT} \right]^2. \quad (58a)$$

Пусть x выражает мольную долю второго компонента; тогда для вязкости системы получаем

$$\eta = [\eta_1^0 + (\eta_2^0 - \eta_1^0)x] \left[1 - x(1-x) \frac{\Delta u^0}{kT} \right].$$

Применяя это соотношение к данным по вязкости смесей толуола и бензилбензоата при 25° С [39], находим, что результаты описываются довольно хорошо, если принять $\Delta u^0/kT = 0,858$. Однако расхождение между вычисленной и экспериментальной вязкостями превышает ошибку намерения и, кроме того, вычисленное значение Δu^0 непрерывно возрастает по мере уменьшения концентрации эфира в углеводороде. Таким образом, допущение постоянства коэффициентов взаимодиффузии не в полной мере подтверждается опытом. И все же нет сомнения в том, что уравнение (58) по своей форме более удовлетворительно по сравнению с любыми когда-либо предлагавшимися эмпирическими формулами. Оно объясняет, например, максимумы, обнаруживаемые на диаграммах вязкость — состав для систем, имеющих, подобно смеси ацетон — хлороформ, минимумы на диаграммах зависимости давления пара от состава. Недостатки соотношения $\eta = \eta_2^0 x + \eta_1^0 (1-x)$ побудили Кендалля и Монро применить правило аддитивности к $\eta^{1/2}$. Обсуждение вопросов диффузии и вязкости смешанных бинарных жидких систем проведено здесь на основе теории броуновского движения Эйнштейна, оно ведет к приемлемым соотношениям для произведения $D\eta$, но не к точным формулам для каждой из этих величин. Изложение точной теории находится вне наших возможностей, так как она сложным образом связана с теорией флуктуации [40]. Ламм [41], а также Гартли и Крэнк [42] вывели общее выражение для диффузии в бинарных жидких системах через активности.

8. Избыток термодинамических функций бинарного раствора. В ряде случаев оказывается полезным вычесть из полного изменения свободной энергии часть, соответствующую смешению жидкостей как идеальных газов, и назвать получающуюся разность избытком энергии смешения. Эту величину мы обозначим здесь через $\Delta A^{изб}$, что предпочтительнее ΔA^E , так как позволяет избежать недоразумений. Согласно уравнениям (34) и (35), избытки термодинамических функций изомегетического раствора, образованного при постоянном объеме, равны

$$\Delta A^{изб} = \Delta E^{изб} = x_1 x_2 \Delta U^0 \quad (34a)$$

и

$$\Delta S^{изб} = 0. \quad (36a)$$

Экспериментальные данные относятся, однако, к постоянному давлению. Поэтому перед сопоставлением с теоретическими уравнениями [42a] необходимо введение соответствующих поправок. Так как $G = A + PV$, то для некоторого изменения системы $dG_P = dA_P + PdV_P$. При обычном давлении последним членом можно пренебречь и считать $\Delta G^{изб}$, равным $\Delta A^{изб}$. В случае образования бинарного раствора $\Delta G^{изб}$ можно определить, исходя из состава и парциальных давлений компонентов пара, находящегося в равновесии с раствором:

$$\Delta G^{изб} = x_1 \mu_1^{изб} + x_2 \mu_2^{изб}. \quad (59)$$

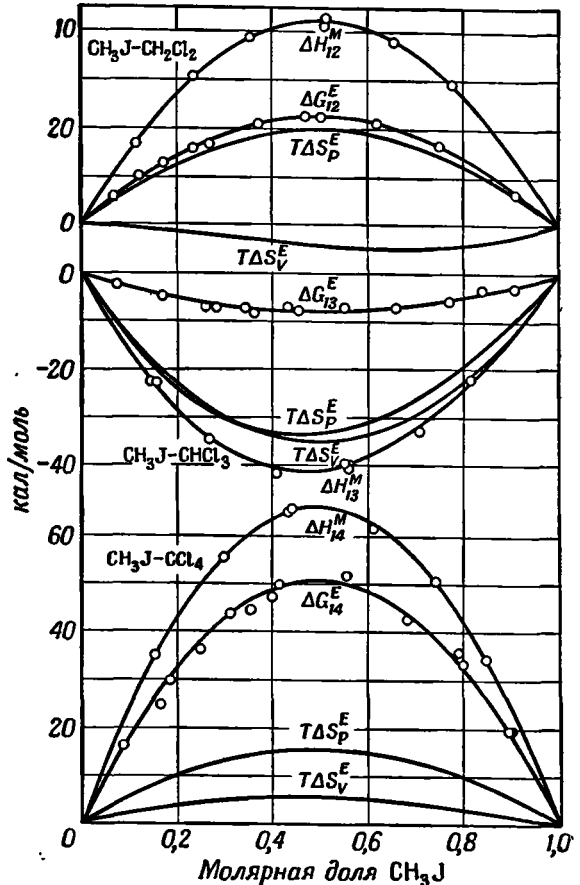
Избыток химического потенциала определяется соотношением

$$\mu_1^{изб} = RT \ln (p_1/p_1^0)/x_1. \quad (60)$$

При этом нет необходимости допускать, что пар является идеальным газом.

Увеличение энтальпии, сопровождающее смешение двух жидкостей, можно измерить калориметрически [426]. Исходная система состоит из определенных количеств двух чистых жидкостей, помещающихся в частях сосуда, разделенных тонкой оловянной фольгой; жидкости находятся в тепловом равновесии. В нижней части сосуда помещается стальной шарик с остриями, разрывающими диафрагму при переворачивании сосуда. Применение термисторов позволяет измерить изменение температуры с точностью до 0,004°. По данным об изменениях температуры, а также количества и состава раствора можно определить ΔH_P ; точность такого определения лежит в пределах 1 кал/моль, причем обычное отклонение составляет около 0,6. Избыток энтропии смешения выражается уравнением

$$T\Delta S^{изб} = \Delta H_P - \Delta G^{изб}.$$



Р и с. 15. Избыток термодинамических функций при 25° С для системы $\text{CH}_3\text{J} +$ хлоропроизводные метана.

Полученные этим путем [42в] результаты для растворов иодистого метила (рис. 15) показывают, что симметричное уравнение

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_1 x_2 \Delta U^0$$

выполняется в случае следующих растворителей: хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода. Соответствующие значения ΔU^0 равны 90 ± 2 , -32 ± 3 и 204 ± 8 калорий на один моль раствора. Эти средние значения воспроизводят изотермы с отклонением, обычно не превышающим $0,4$ мм рт. ст.

Поправку Скэтчарда можно вывести, рассматривая изотермическое смешение двух жидкостей сначала при постоянном давлении, когда приращение энергии системы равно dE_P , а затем при постоянном объеме и приращении энергии dE_V . Эти два приращения связаны соотношением

$$dE_P - dE_V = \left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV,$$

где dV — увеличение объема, сопровождающее смешение при постоянном давлении. Из уравнения (18) гл. VI имеем $dH_P = dE_P + PdV_P$. Отсюда

$$dH_P - dE_V = \left[P + \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \right] dV.$$

Используя уравнения (16) и (42) гл. VI, находим, что

$$dH_P - dE_V = T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V dV = (\alpha T / \beta) dV.$$

Если в ходе изотермического процесса отношение α/β остается постоянным, то получается уравнение Скэтчарда:

$$\Delta H_P - \Delta E_V = (\alpha T / \beta) \Delta V. \quad (61)$$

Далее, $T\Delta S_P = \Delta H_P - \Delta G$ и $T\Delta S_V = \Delta E_V - \Delta A$, а так как мы пренебрегаем различием между ΔG и ΔA , то

$$\Delta S_P - \Delta S_V = (\alpha / \beta) \Delta V. \quad (62)$$

Оба изменения энтропии меньше величины

$$\Delta S_i = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

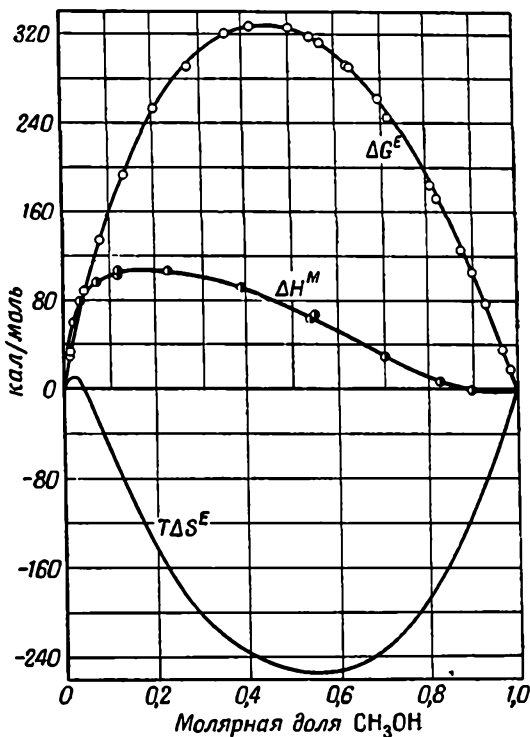
получаемой в идеальном случае. Соответствующие кривые приведены на рис. 15. Для эквимольного раствора иодистого метила в хлористом метилене $T\Delta S_P$ приблизительно на 5% меньше идеальной энтропии смешения $T\Delta S_V$. Величины $T\Delta S_P^{\text{изб}}$ и $T\Delta S_V^{\text{изб}}$ для этой системы в эквимольной точке равны 19,75 и 4,0 кал. Эти величины надлежит сравнить с $T\Delta S_i$, равным 411 кал. Таким образом, рассматриваемая теория дает возможность определить полное изменение энтропии с точностью до 1%. Для эквимольного раствора иодистого метила и хлороформа энтропия смешения даже после введения поправок на целых 8% меньше идеального значения. Для этих растворов найдено, что $d(\Delta U^0)/dT$ равно приблизительно 0,5 кал/моль·град, откуда с помощью уравнения (34)

$$\Delta S^{\text{изб}} = -x_1 x_2 \frac{d(\Delta U^0)}{dT} \quad (63)$$

вычисляется избыток приращения энтропии.

Таким образом, все экспериментальные кривые можно интерпретировать с точек зрения как формы, так и значений обсуждаемых величин. Можно прийти к выводу, что растворы иодистого метила в хлористом метилене, хлороформе и четыреххлористом углероде являются регулярными.

В отличие от сказанного растворы метилового спирта в тех же трех растворителях весьма сильно отличаются от регулярных. Один пример показан на рис. 16. Это различие в поведении нельзя приписать неодинаковой полярности, так как дипольные моменты иодистого метила и метилового спирта приблизительно равны. Оно происходит, согласно Захарасену [42г], вследствие образования в жидком метиловом спирте водородных связей, которые связывают молекулы, образуя подобие цепочечных полимеров. В отношении жидкого иодистого метила нет признаков и доказательств образования такой структуры. Таким образом, положительный избыток энтропии смешения, обнаруживающийся в случае разбавленных растворов спирта, можно частично приписать увеличению вращательной энтропии, так как разрыв сетки водородных связей сопровождается поглощением тепла. Высказываются предположения, что большие отрицательные избытки энтропии смешения для большинства составов связаны с образованием комплексов, подобных молекулам или отличающихся от них [42д].



Р и с. 16. Избыток термодинамических функций при 35° С для системы $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$ по Мелвин-Хьюзу и Миссену [76].

ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРИИ ИЗОМЕГЕТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ВАН-ЛААРА

Рассмотрение растворов, состоящих из молекул приблизительно одинаковых размеров, хаотически перемешанных и определенным образом взаимодействующих друг с другом, привело нас к сравнительно простому выражению для свободной энергии раствора, а также к ряду выражений для других физико-химических свойств. Учитывая ограниченную точность экспериментальных измерений и трудности исследования систем, к которым эту теорию можно применять, приходим к выводу, что изложенная форма теории Ван-Лаара удовлетворительно объясняет около половины наблюдаемых свойств. Однако данные по парциальным давлениям, растворимости и точкам замерзания указывают на ошибочность допущения независимости энергии взаимодействия Δu^0 от температуры. Это заключение подтверждается данными, относящимися к растворам хлороформа, иода и бензола в сероуглероде. Существует много путей улучшения теории и согласования ее с фактическими данными. Можно, например, пересмотреть уравнение (24), предположив, что вероятность нахождения молекулы определенного типа в данном месте пропорциональна произведению мольной доли вещества и болцмановского множителя, а не просто равна мольной доле. Именно этот метод многократно использовался; он ведет к довольно сложным уравне-

ниям, которые будут рассмотрены позже. Физическое обоснование того, почему Δu^0 должно зависеть от температуры, лучше всего проявляется при рассмотрении уравнения (26), из которого видно, что энергия взаимодействия зависит от координационного числа s и энергий взаимодействия ϕ_{ij} , свойственных различным парам молекул. Если бы после нагревания при постоянном объеме координационное число и среднее расстояние между молекулами оставались постоянными, то не изменялось бы также и Δu^0 . Однако значительно более вероятно, что упорядоченность раствора уменьшается с повышением температуры при постоянном объеме, а два координационных числа и все три энергии взаимодействия, характеризующие бинарные растворы, изменяются. Наконец, следует напомнить, что теория в изложенном виде учитывает только взаимодействие ближайших соседей и не принимает в расчет притяжение к молекулам, находящимся вне первого координационного слоя. Как известно из изучения чистых жидкостей, такое добавочное притяжение составляет в некоторых случаях около 20%. Это притяжение зависит от температуры. Можно приближенно считать, что размещение молекул не является случайным. В этом случае приращение свободной энергии при смешении определяется соотношением [43]

$$\begin{aligned} \frac{G}{(N_1 + N_2)kT} = & x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \alpha x_1 x_2 - \\ & - \left(\frac{\alpha^2}{c}\right) x_1^2 x_2^2 - \left(\frac{2\alpha^3}{3c^2}\right) x_1^2 x_2^2 (x_1 - x_2)^2, \end{aligned} \quad (34a)$$

в котором x представляет собой мольную долю, а величина α определяется уравнением (41). Выражения для химических потенциалов принимают теперь вид

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \mu_1^0 + kT \ln x_1 + x_2^2 \Delta u^0 - x_1 x_2^2 (3x_2 - 1) \left(\frac{\Delta u^0}{c}\right) \left(\frac{\Delta u^0}{kT}\right), \\ \mu_2 = & \mu_2^0 + kT \ln x_2 + x_1^2 \Delta u^0 - x_1^2 x_2 (3x_1 - 1) \left(\frac{\Delta u^0}{c}\right) \left(\frac{\Delta u^0}{kT}\right). \end{aligned} \quad (38a)$$

Эти уравнения можно проверить только с помощью очень точных данных, подобных полученным Скэтчардом, Вудом и Мочелем [44] для смесей бензола и циклогексана. Заметные отклонения этой системы от регулярности превышают величину, которую можно приписать неравенству объемов, и наводят на мысль о сохранении в чистых жидкостях некоторых свойств кристаллической структуры.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Основной задачей всех теорий растворов является предсказание свойств растворов по составу и свойствам чистых компонентов. В связи с многообразием встречающихся на практике растворов и трудностью решения проблемы в общем виде основной вопрос часто заменяют более неотложной задачей установления связи одного свойства раствора с другим. Так, несмотря на отсутствие полной или строгой теории, можно установить связь осмотического давления с давлением пара [Аррениус, уравнение (46)], химического потенциала с мольной долей [Рауль, уравнение (4)], растворимости с температурой плавления [Вант-Гофф, уравнение (14)]. При этом можно применить термодинамический, кинетический или эмпирический методы.

Мы изучили некоторые надежно установленные закономерности, касающиеся растворимости газов, жидкостей и твердых веществ в жидкостях. Изложив статистическое направление простого варианта теории Ван-Лаара, мы применили его к некоторым из наиболее важных свойств растворов. При этом было показано, что рассмотренная теория, хотя и лучше большинства более

ранних теорий, все же не может считаться удовлетворительной. Мы вернемся к ней позже, после рассмотрения объемов и сжимаемостей растворов. Пока же кратко рассмотрим другие теории, развитые одновременно с теорией Ван-Лаара.

1. *Теория сольватации Пойнтинга и Каллендара.* Из закона Рауля следует, что относительное понижение давления пара одного компонента в бинарном растворе равно мольной доле другого компонента:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (2a)$$

Пойнтинг [45] задался вопросом о том, как второй компонент, будучи нелетучим, может понижать давление пара первого компонента. Он предположил, что это происходит путем соединения нелетучего вещества с первым компонентом, в результате чего способность испаряться снижается. Отклонения от закона Рауля, проявляемые водными растворами, можно было при таком допущении приписать образованию относительно нелетучих гидратов. Тот факт, что даже неполярные вещества, такие, как бром, двуокись углерода и многочисленные углеводороды, образуют устойчивые кристаллические гидраты, дает возможность предположить, что такая же или более слабая фиксация молекул растворителя имеет место и в растворах. Каллендар [46] использовал эту идею для объяснения отклонений опытных осмотических давлений от вычисляемых по закону Вант-Гоффа [уравнение (16) гл. I]. Если каждая из N_2 молекул растворенного вещества постоянно связана с c молекулами растворителя, то число молекул растворителя, которые надо принимать в расчет, уменьшается от N_1 до $N_1 - cN_2$, а условная мольная доля растворителя понижается от $N_1/(N_1 + N_2)$ до $(N_1 - cN_2)/(N_1 - cN_2 + N_2)$. Следовательно, уравнение (46) переходит в уравнение

$$\pi = \frac{kT}{v_1} \ln \left[1 + \left(\frac{N_2}{N_1 - cN_2} \right) \right] \quad (64)$$

Каллендар установил, что на основе этих предположений можно объяснить найденное Морзе [47] осмотическое давление раствора, содержащего один моль сахара в килограмме воды, если принять c равным 5. Однако, согласно имеющимся криоскопическим данным [48], c равно 6. Как показал Финдлей [49], данные Морзе лучше согласуются с этим последним значением.

В опытах Морзе концентрация сахара изменялась всего в восемь раз, а мольная доля сахара — в десять раз. Кроме того, Морзе рассчитывал составы, используя ошибочное значение молекулярного веса сахара (339,60 вместо 342,29). Беркли и Гартли [50], изучая ту же систему, изменяли концентрацию приблизительно в 350 раз, а отношение числа молей в 700 раз. Данные этих исследователей более приемлемы для проверки уравнения (64). В третьем столбце табл. 14 приведены экспериментальные значения осмотического давления водных растворов сахара с концентрациями, указанными в первом столбце. Отношения чисел молекул (второй столбец) были рассчитаны на основе стандартных плотностей (таблицы Ландольта — Бернштейна). Не трудно видеть, что уравнение (64), несмотря на его простоту, достаточно точно описывает опытные данные, за исключением относящихся к наиболее концентрированным из изученных растворов. Впрочем, теорию Пойнтинга — Каллендара можно расширить и сделать более строгой путем допущения зависимости степени гидратации от температуры и состава [51].

2. *Теория Долезалека.* Основное допущение, лежащее в основе теории бинарных жидких смесей, предложенной Долезалеком [52], состоит в том, что закон Рауля применим к каждому типу частиц в растворе. Однако вследствие ассоциации одинаковых молекул или образования комплексов из различных молекул так называемые бинарные растворы фактически состоят

Таблица 14

Осмотические давления водных растворов сахара при 0° С

Концентрация растворенного вещества в грам- мах на 1 л раствора	Отношение чисел молекул $\left(\frac{N_2}{N_1}\right) \times 10^{-4}$	Осмотическое давление, атм		
		по данным наблюдений (Беркли и Гартли)	вычислено по уравнению (16) гл. I (Вант-Гофф)	вычислено по уравнению (60) (Каллен- дар)
2,02	1,064	0,134	0,132	0,133
10,0	5,294	0,66	0,655	0,661
20,0	10,64	1,32	1,310	1,332
45,0	24,22	2,97	2,947	3,056
93,75	51,99	6,18	6,141	6,662
150,8	87,42	11,8	9,877	11,43
300	193,6	26,8	19,65	26,99
558,5	445,3	71,8	39,59	73,41
750	737,2	134,7	49,14	154,5

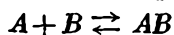
более чем из двух сортов частиц. Идеальны те растворы, в которых молекулы типов A и B не ассоциируются и не образуют комплекс AB . Положительные отклонения от закона Рауля связаны с димеризацией (A_2 , B_2) или полимеризацией (A_n , B_n) одного или обоих компонентов. Отрицательные отклонения являются следствием образования комплекса из неассоциированных компонентов. На основе анализа данных Рауля и Завидского Долезалек утверждал, что система дибромэтилен — дибромпропилен состоит исключительно из неполимеризованных молекул, система метилсалицилат — диэтиловый эфир содержит удвоенные молекулы эфира, а система ацетон — хлороформ включает сложные молекулы AB .

Для иллюстрации метода достаточно одного примера. Рассмотрим систему, содержащую всего N_1 молекул первого типа и N_2 молекул второго типа. Предположим, что система содержит также N_c сложных молекул типа AB , так что

$$N_1 = N'_1 + N_c,$$

$$N_2 = N'_2 + N_c,$$

причем буквы, отмеченные штрихом, означают числа свободных молекул. Следовательно, константу равновесия для реакции



можно записать через мольные доли следующим образом:

$$K = \frac{N_c / \Sigma N}{(N'_1 / \Sigma N)(N'_2 / \Sigma N)} = \frac{N_c N_c}{(N_1 - N_c)(N_2 - N_c)}, \quad (65)$$

если

$$\Sigma N = N'_1 + N'_2 + N_c = N_1 + N_2 - N_c.$$

Отсюда

$$K = \frac{N_c(N_1 + N_2 - N_c)}{(N_1 - N_c)(N_2 - N_c)}.$$

Далее

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{N'_1}{\Sigma N} = \frac{(N_1 - N_c)}{\Sigma N}$$

и

$$\frac{p_2}{p_2^0} = \frac{N_2'}{\Sigma N} = \frac{N_2 - N_c}{\Sigma N},$$

так что

$$N_c = \frac{N_1 (p_2/p_2^0) - N_2 (p_1/p_1^0)}{(p_2/p_2^0) - (p_1/p_1^0)}.$$

Таким образом, число сложных молекул в системе можно найти исходя из состава и парциальных давлений компонентов; константа равновесия рассчитывается тогда по уравнению (65). Долезалец показал, что, приняв $K = 1,25$ для образования комплекса ацетон — хлороформ при $35,17^\circ \text{C}$ и $K = 2,9$ для димеризации метилсалицилата в растворе эфира при $14,1^\circ \text{C}$, кривые парциальные давление — состав можно воспроизвести с точностью до 4%, что является пределом точности экспериментальных данных. Применяя уравнение изохоры Вант-Гоффа к значениям K , полученным для системы эфир — хлороформ при различных температурах, находят ΔH , равное приблизительно 4200 кал . Эта величина хотя и несколько больше, но не очень отличается от теплоты, измеряемой калориметрически при смешении эквимольных количеств чистых компонентов и приписываемой тепловому эффекту образования комплекса. Обсуждаемая теория широко применялась для определения многих свойств растворов [53].

Простейшую форму теории Долезалека и Шульце можно свести к ниже-следующему:

- а) в растворе могут образоваться сложные молекулы типа AB ;
- б) кроме того, там могут образоваться двойные молекулы типов A_2 и B_2 , равно как и более высокие полимеры;
- в) парциальное давление пара каждого типа частиц определяется мольной долей этих частиц. В подтверждение первого положения можно упомянуть о простой стехиометрии многих эвтектических смесей, например смеси *o*-крезола и пиридина (1 : 1) или фенола и пиридина (2 : 1). Имеются также определенные доказательства образования комплексов между двумя растворенными веществами в тройных системах. Например, Лаури и Трайл [54], изучая мутаротацию бериллиевой соли бензоилкамфоры в хлороформном растворе, изолировали кристаллический сольват с двумя молекулами хлороформа. Тринитробензол образует комплексы с дибензилом, толаном и стилбеном [55]. В настоящее время имеются многочисленные точные данные о димеризации растворенных веществ типа галоидных фенолов, спиртов и карбоновых кислот. Трудно подтвердить или опровергнуть второе положение, которое Долезалеку и его школе не удалось убедительно доказать. Их утверждение, что жидкий четыреххлористый углерод содержит некоторое количество двойных молекул, считалось смехотворным; но несмотря на то, что отклонение бинарной системы от идеальности, которое привело к такому заключению, почти наверняка обуславливается другими причинами, трудно даже в элементарных случаях предположить отсутствие двойных молекул в простых жидкостях. Ртуть, например, имеющая многие свойства простой одноатомной жидкости, в паре частично содержит двойные молекулы. Поэтому второе положение Долезалека можно рассматривать как менее убедительное по сравнению с первым и представляющее собой не столько теорию растворов, сколько попытку построения теории жидкостей на основе изучения растворов. В свете более поздних работ третье положение оказывается, вероятно, наименее убедительным: закон Рауля, будучи, несомненно, хорошим приближением, никоим образом не является общим.

Ван-Лаар и Долезалец считали, что их теории взаимно исключают одна другую; каждый из этих исследователей выступал с резкими замечаниями по адресу другого. Однако проницательные авторы [56] установили, что

эти две теории отличаются только большим или меньшим подчеркиванием разных сторон вопроса и вовсе не несовместимы одна с другой. Теория Ван-Лаара, будучи термодинамической, была бы общей, если бы не относилась исключительно к жидкостям, которые считались без достаточных на то оснований подчиняющимися уравнению Ван-дер-Ваальса. Если превратить межмолекулярные силы, которые Ван-Лаар рассматривал как диффузные и имеющие физическую природу, в направленные и специфические, автоматически получатся определенные химические комплексы и полимеры, фигурирующие в теории Долезалека.

3. *Теория свободного пространства.* Разлагая в ряд уравнение (60) и беря только первый член разложения, получим для осмотического давления разбавленного раствора следующее соотношение:

$$\Pi = \frac{kT}{v_1} \left(\frac{N_2}{N_1 - cN_2} \right).$$

Если общий объем раствора V представляет собой сумму объема $(N_1 - cN_2)v_1$ свободных молекул растворителя и объема N_2v_c сольватированных молекул растворенного вещества, то

$$\Pi = \frac{n_2 kT}{1 - n_2 v_c},$$

где n_2 — концентрация (N_2/V) растворенного вещества, выраженная в молекулах на 1 см^3 раствора. Таким образом, теорий гидратации ведут к осмотическим законам, подобным вытекающим из теории, учитывающей свободное пространство. Уравнение удобнее применять в такой форме:

$$\frac{\Pi}{n_2} = kT + v_c \Pi.$$

Если выразить концентрацию в молях на литр и обозначить буквой c , а зарещенный объем — буквой B ($\text{см}^3/\text{моль}$), то

$$\frac{\Pi}{c} = RT + B\Pi.$$

С помощью этого уравнения можно хорошо описать многие из прежних данных. Например, установлено, что в случае воды при 0°C B равно 50 см^3 для метилового спирта, 72 — для этилового спирта, 150 — для глюкозы и 300 см^3 — для тростникового сахара [57]. При этой же температуре осмотическое давление гемоглобина в воде выражается уравнением

$$\Pi = \frac{n_2 kT}{1 - 3,24n_2 v_2},$$

в котором v_2 является парциальным молекулярным объемом растворенного вещества [58].

4. *О других теориях растворов неэлектролитов.* Состояние вопроса, излагаемого в этой главе, относящееся к периоду времени несколько десятков лет назад, изложено Гильдебрандом и Скоттом [59а] и Партингтоном [59б]. О некоторых из достигнутых в последние годы успехах говорится в работах Пригожина [59в] и Раулисона [59г].

ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ

Общий объем V раствора, состоящего из N_1 молекул одного типа и N_2 молекул другого, при постоянной температуре равен

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2. \quad (66)$$

Здесь v_1 , т. е. парциальный молекулярный объем первого вещества, представляет собой частную производную V по N_1 , а v_2 , т. е. парциальный молекулярный объем второго вещества, — частную производную V по N_2 . Таким образом, общий объем рассматривается с той же точки зрения, что и любое другое экстенсивное свойство. При этом оба дифференцирования должны, конечно, проводиться при постоянстве температуры и давления. Если оказалось бы, что парциальные молекулярные объемы не зависят от состава раствора, то v_1 и v_2 были бы равны соответственным молекулярным объемам v_1^0 и v_2^0 чистых компонентов при температуре и давлении раствора. Естественно, что в этом случае при образовании раствора из компонентов не происходило бы изменения объема. За возможным исключением растворов, образованных из простых изомеров, такое правило редко выполняется точно, но приближительная аддитивность обнаруживается часто. Ясного руководящего критерия, который определял бы условия выполнения правила аддитивности, не имеется. Если смешать предметы, имеющие приблизительно одинаковые формы и размеры, например апельсины и лимоны, общий объем смеси не будет сильно отличаться от суммы объемов предметов каждого вида. Иная картина получается в случае смешения объектов разных размеров, например гравия и песка; правило аддитивности соблюдается только в том случае, если система содержит мало гравия (если же гравия много, то добавление прежнего количества песка не изменяет общего объема системы). Такие соображения могут, однако, ввести в заблуждение. Так, например, правильно, что парциальный молекулярный объем воды в чистой хлорной кислоте равен нулю, но также правильно, что ее парциальный молекулярный объем в насыщенных растворах сахара на 2% меньше молекулярного объема чистой жидкой воды. Данные, относящиеся к растворам веществ, молекулы которых примерно одинаковы по размерам, также не вполне ясны. Так, например, парциальный молекулярный объем аммиака в воде на 12,5% меньше обычного молекулярного объема при 288,1° К, тогда как объем фтористого водорода в том же растворителе на 50% больше объема чистой жидкости. Поэтому на современной стадии развития этой отрасли науки следует руководствоваться только опытными данными.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ПО ПЛОТНОСТИ РАСТВОРА

Разделив каждый член уравнения (66) на V и считая, что n представляет собой концентрацию, выраженную в молекулах на 1 мл раствора, получим соотношение

$$1 = n_1 v_1 + n_2 v_2, \quad (66a)$$

в котором члены справа являются объемными долями двух компонентов. Обозначая соответственно через ρ_1 и ρ_2 плотность растворителя и несольватированного растворенного вещества, а через ρ плотность раствора, имеем

$$\rho = n_1 v_1 \rho_1 + n_2 v_2 \rho_2 = (1 - n_2 v_2) \rho_1 + n_2 v_2 \rho_2 = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1) n_2 v_2. \quad (67)$$

Весовая доля w_2 растворенного вещества задается соотношением

$$w_2 = n_2 v_2 \rho_2 / \rho. \quad (68)$$

Отсюда

$$\rho = \rho_1 + \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \rho w_2. \quad (69)$$

Концентрация c_2 растворенного вещества, выраженная в молях на 1 мл раствора, равна

$$c_2 = w_2 \rho, \quad (70)$$

так что

$$\rho = \rho_1 + \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) c_2. \quad (71)$$

Поэтому если молекулярные объемы, а следовательно, и плотности растворенного вещества и растворителя не зависят от состава, то плотность раствора

Таблица 15

Постоянство инкрементов плотности водных растворов гемоглобина

Т°, К	ρ , г/мл	c_2 , г/мл раствора	$1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}$
274,9 ± 0,1	1,0195	0,07712	0,253
	1,0394	0,15479	0,255
	1,0635	0,24998	0,254
	1,0856	0,33682	0,254
	1,1068	0,42108	0,254
290,6 ± 1,6	1,0176	0,07697	0,249
	1,0373	0,15448	0,250
	1,0614	0,24939	0,250
	1,0831	0,33602	0,250
	1,1035	0,41982	0,249

линейно изменяется в зависимости от концентрации c_2 растворенного вещества. В то же время величина $(\rho - \rho_1)/c_2$, названная Адэром инкрементом плотности, остается постоянной. Как видно из табл. 15 [59], эта закономерность соблюдается в случае водных растворов гемоглобина.

Следует все же заметить, что в более общем случае парциальные молекулярные объемы зависят от состава; их наиболее удобно находить графическим методом, основанным на использовании уравнения (71). Плотность раствора ρ откладывают в виде функции концентрации растворенного вещества c_2 , выраженной в граммах на 1 мл раствора. Наклон кривой в любой точке равен $1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}$, а значение ρ_1 , соответствующее этой точке, находят, вычитая инкремент $(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2})c_2$

из ρ . Из найденных таким образом отдельных значений ρ_1 и ρ_2 легко находят парциальные молекулярные объемы. Их можно выражать

через веса молекул m_1 и m_2 или молекулярные веса M_1 и M_2 растворителя и растворенного вещества:

$$v_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{M_1}{N_0 \rho_1}; \quad v_2 = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{M_2}{N_0 \rho_2}.$$

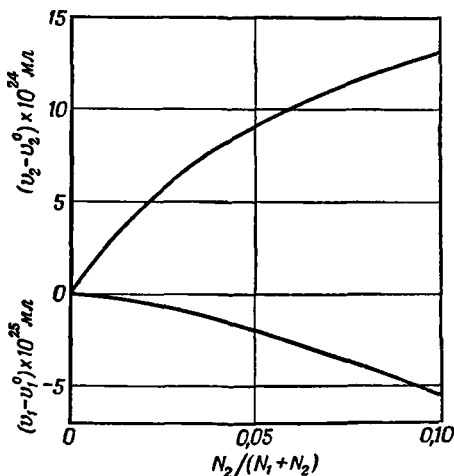


Рис. 17. Парциальные молекулярные объемы растворенного вещества и растворителя в водных растворах сахара при 298,1° К.

Плотность раствора может увеличиваться или уменьшаться при последовательных добавках растворенных веществ, как это имеет место, например, при растворении сахара и аммиака в воде. В табл. 16 приведены некоторые

Таблица 16

Парциальные молекулярные объемы растворенного вещества и растворителя в некоторых водных растворах

Плотность раствора, г/мл	Весовая доля растворенного вещества w_2	Концентрация растворенного вещества c_2 , г/мл раствора	Парциальный молекулярный объем растворителя, $v_1 \times 10^{24}$ мл	Парциальный молекулярный объем растворенного вещества, $v_2 \times 10^{24}$ мл	Нажущийся молекулярный объем растворенного вещества, $v_2^* \times 10^{24}$ мл
Сахар при 273,1° К					
0,99987	0	0	29,718	336,30	
1,04135	0,1	0,104135	29,703	342,33	
1,08546	0,2	0,217092	29,675	345,34	
1,13274	0,3	0,339822	29,633	347,67	
1,18349	0,4	0,473396	29,558	349,51	
1,23775	0,5	0,618875	29,436	352,96	
1,29560	0,6	0,777360	29,375	356,81	
1,35719	0,7	0,950033	29,044	357,75	
Сахар при 298,1° К					
0,99709	0	0	29,802	348,54	348,54
1,03679	0,1	0,103679	29,795	350,09	349,40
1,07940	0,2	0,215880	29,780	351,80	350,28
1,12517	0,3	0,337551	29,749	353,69	351,34
1,17439	0,4	0,469756	29,698	355,44	352,49
1,22732	0,5	0,613660	29,611	357,41	353,67
1,28399	0,6	0,770394	29,474	359,50	355,34
1,34452	0,7	0,941164	29,272	361,59	357,19
Аммиак при 288,1° К					
1,000	0	0	29,72	40,00	—
0,980	0,0468	0,0459	29,73	39,74	40,32
0,960	0,0980	0,0941	29,75	39,63	40,01
0,940	0,1540	0,1447	29,79	39,21	39,72
0,920	0,2120	0,1950	29,88	38,74	39,60
0,900	0,2780	0,2501	30,12	38,12	39,31
0,880	0,3550	0,3123	30,63	37,27	38,87

численные значения, а отклонения от аддитивности показаны на рис. 17. Используя плотности водных растворов аммиака при 288,1° К с концентрациями до 10 моль на 1 л раствора, находят v_2 при бесконечном разведении. Оно равно $40,00 \cdot 10^{-24}$ мл. Исходя из плотности жидкого аммиака при этой температуре, получают значение $v_2^* = 45,74 \cdot 10^{-24}$ мл. Парциальный молекулярный объем сахара в воде при 298,1° К увеличивается почти линейно в зави-

симости от концентрации; приблизительно получается

$$v_2 \cdot 10^{24} = 348,6 + 14,4c_2.$$

Если каждая из N_2 молекул растворенного вещества постоянно связана с c молекулами растворителя, общий объем раствора можно представить в следующем виде:

$$V = (N_1 - cN_2)v_1 + N_2v_2 = N_1v_1 + N_2(v_2 - cv_1). \quad (72)$$

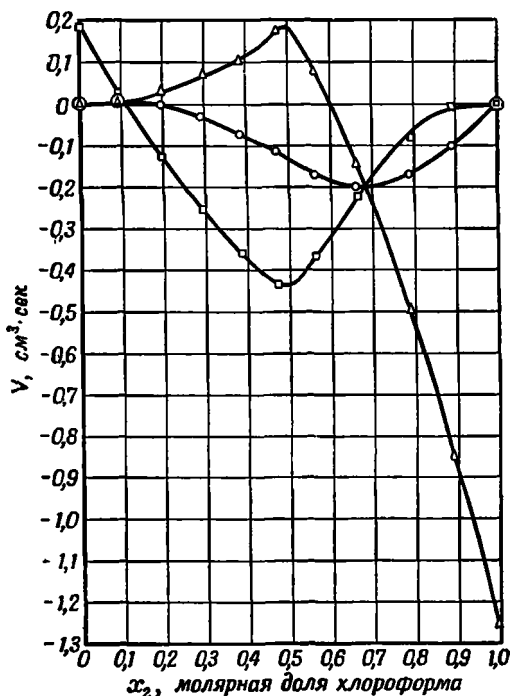
Здесь v_2 представляет собой парциальный молекулярный объем сольватированного вещества. Плотность ρ такого раствора задается по аналогии с уравнением (69) следующим соотношением:

$$\rho = \rho_1 + \left[\left(1 - c \frac{v_1}{v_2} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) / \left(1 - c \frac{v_1 \rho_1}{v_2 \rho_2} \right) \right] \rho \omega_2, \quad (73)$$

в котором ω_2 — весовая доля растворенного вещества, а v_2 и ρ^2 относятся теперь к сольватированному состоянию последнего.

МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ

Мольный объем раствора можно также определить, используя величины, относящиеся к молу, а не молекуле. Общий объем раствора V ,



Р и с. 18. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа при 298,16° К.

Δ $V_1 - V_1^0$ — ацетон; □ $V_2 - V_2^0$ — хлороформ;
○ ΔV на 1 моль раствора.

состоящего из любого числа компонентов, представится соотношением

$$V = v_1V_1 + v_2V_2 + v_3V_3 + \dots = \sum v_i V_i, \quad (74)$$

в котором v_i выражает число молей i -той составной части раствора, а V_i — парциальный мольный объем в кубических сантиметрах на 1 моль. Моль-

ный объем раствора, обозначаемый символом \bar{V} , определяется как объем раствора, содержащий всего 1 моль вещества, т. е.

$$\begin{aligned}\bar{V} &= \frac{V}{\sum v_i} = \left(\frac{v_1}{\sum v_i} \right) V_1 + \left(\frac{v_2}{\sum v_i} \right) V_2 + \left(\frac{v_3}{\sum v_i} \right) V_3 + \dots = \\ &= x_1 V_1 + x_2 V_2 + x_3 V_3 + \dots = \sum x_i V_i,\end{aligned}\quad (75)$$

где x — мольные доли. С другой стороны, вводя весовые доли w_i , молекулярные веса M_i и плотность раствора ρ , имеем

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho \sum (w_i/M_i)}.\quad (76)$$

Таким образом, мольный объем бинарного раствора ($w_1 + w_2 = 1$), очевидно, равен

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{M_1 M_2}{M_2 + (M_1 - M_2) w_2} \right].\quad (77)$$

Следовательно, мольный объем \bar{V} легко найти, исходя из опытных значений удельного объема и весовой доли одного компонента. Далее, так как для бинарного раствора $x_1 + x_2 = 1$, имеем соотношение

$$\bar{V} = x_1 V_1 + x_2 V_2 = V_1 + (V_2 - V_1) x_2,\quad (78)$$

на основе которого, применяя графический метод, можно найти парциальные мольные объемы V_1 и V_2 . В качестве примера расчета применим эти уравнения к удельным объемам различных смесей ацетона и хлороформа при 296,1° K [60]. Результаты расчетов приведены в табл. 17 и на рис. 18. Как

Таблица 17

Парциальные мольные объемы ацетона
и хлороформа (в см³ при 296,16°K)

x_2 (мольная доля хлоро- форма)	V_1 (ацетон)	V_2 (хлороформ)	ΔV (на 1 моль раствора)
0	73,993	80,852	0
0,08866	73,998	80,692	+0,0070
0,19357	74,025	80,538	+0,0012
0,29638	74,062	80,412	-0,0383
0,38526	74,108	80,309	-0,0726
0,46926	74,166	80,235	-0,1100
0,55914	74,072	80,300	-0,1693
0,66044	73,853	80,443	-0,1941
0,78771	73,499	80,586	-0,1671
0,88934	73,142	80,646	-0,1020
1,00000	72,740	80,665	0

можно видеть, при отношении чисел молей, равном единице, парциальный мольный объем ацетона проходит через максимум, а аналогичная величина для хлороформа — через минимум.

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ СМЕШЕНИИ

Если V_1^0 и V_2^0 обозначают соответственно мольные объемы чистых ацетона и хлороформа при одинаковых температуре и давлении, то увеличение

объема при получении одного моля раствора, очевидно, равно

$$\begin{aligned}\Delta V &= x_1 V_1 + x_2 V_2 - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0) = \\ &= (V_1 - V_1^0) + [(V_2 - V_2^0) - (V_1 - V_1^0)] x_2.\end{aligned}\quad (79)$$

Значения ΔV для данной системы (рис. 18), видимо, проходят через слабо выраженный максимум при $x_2 = 0,14$ и четкий минимум при $x_2 = 0,67$; это соответствует растворам состава $N_1/N_2 = 6$ и $N_1/N_2 = 1/2$. Положение минимума близко соответствует минимуму азеотропа, показанному на рис. 3. Губбард установил параллелизм между отклонениями от закона Рауля и от правила аддитивности для объемов. В трех из четырех изученных Юнгом смесей имеет место параллелизм между уменьшением объема и повышением температуры, сопровождающими смешение. Данные табл. 18 относятся к образованию 1 моля эквимольного раствора; исключение составляют водные смеси, для которых мольная доля воды равна 0,4 [61].

Таблица 18

Изменение объема и температуры при образовании одного моля эквимольного раствора

Вещество		Изменения после смешения	
А	В	объема, %	температуры, °C
Бромбензол	Хлорбензол	0	0°
Этилпропионат	Этилацетат	+0,015	-0,02
Этилбензол	Толуол	-0,034	+0,05
n-Октан	n-Гексан	-0,053	+0,06
Этиловый спирт	Метиловый спирт	+0,004	-0,10
Толуол	Бензол	+0,161	-0,45
Дихлорэтан	»	+0,34	-0,35
Бензол	Четыреххлористый углерод	-0,13	-0,69
Толуол	То же	-0,07	+0,25
Этилацетат	» »	+0,03	+0,55
Хлорбензол	» »	-0,12	-0,4
Бензол	n-Гексан	+0,52	-4,7
Сероуглерод	Метилаль $[\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2]$	+1,22	-6,5
Ацетон	Сероуглерод	+1,21	-9,85
Хлороформ	Ацетон	-0,23	+12,4
Вода *	Метиловый спирт	-2,98	+7,85
Вода	Этиловый спирт	-2,56	+2,95
»	Пропиловый спирт	-1,42	-1,15
Изобутиловый спирт	Вода	-0,90	-3,15
Бензол	Метиловый спирт	-0,01	-3,8
»	Этиловый спирт	0	-4,2
Пропиловый спирт	Бензол	+0,05	-4,65
Изобутиловый спирт	»	+0,16	-6,35
Изоамиловый спирт	»	+0,23	-5,25

* Мольная доля воды в водных растворах равна 0,4.

Согласно Скэтчарду [62], ΔV обычно можно выразить уравнением такой формы:

$$\Delta V = x_1 x_2 [k_0 + k_1 (x_1 - x_2)], \quad (80)$$

где k_0 и k_1 — константы: из них первая в четыре раза больше значения ΔV для эквимольного раствора, а вторая равна нулю, если кривая зависимости между ΔV и x симметрична.

КАЖУЩИЙСЯ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Иногда вместо формулы

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2, \quad (65)$$

применявшейся до сих пор для выражения объема раствора, используют соотношение

$$V = N_1 v_1^0 + N_2 v_2^*.$$

Согласно этому уравнению, объемы компонентов растворов изображаются в виде части объема, которую занимали бы молекулы растворителя, обладая в растворе тем же молекулярным объемом, что и в чистом растворителе, и остатка, представляющего собой кажущийся вклад v_2^* каждой молекулы растворенного вещества. Определенная таким образом величина v_2^* называется кажущимся молекулярным объемом растворенного вещества. Уравнение основано на предположении, что молекулярный объем растворителя не зависит от состава раствора и что изменения его плотности всецело связаны с изменением числа и кажущегося объема молекул растворенного вещества. Приравнявая два приведенные выше уравнения, получаем

$$v_2^* = v_2 + \frac{N_1}{N_2} (v_1 - v_1^0). \quad (81)$$

В бесконечно разбавленном растворе v_1 должно равняться v_1^0 . Отсюда следует, что при бесконечном разбавлении парциальный и кажущийся молекулярные объемы одинаковы. Ценность уравнения (80) состоит в том, что оно позволяет определить истинное значение парциального молекулярного объема растворенного вещества при бесконечном разведении без применения кропотливого метода дифференциального анализа. Поступая, как и в случае парциального молекулярного объема, получаем следующее соотношение между плотностью и концентрацией c_2 растворенного вещества в граммах на 1 см^3 раствора:

$$\rho = \rho_1^0 + \left(1 - \frac{\rho_1^0}{\rho_2^*}\right) c_2. \quad (82)$$

Определяя с помощью этого уравнения ρ_2^* и, следовательно, v_2^* , получаем кажущиеся молекулярные объемы, приведенные в последнем столбце табл. 16. При этом выясняется, что подобно истинным парциальным молекулярным объемам, значения v_2^* почти линейно зависят от концентрации. Так, для сахара в воде при $298,1^\circ \text{ К}$ приблизительно получается

$$v_2^* \cdot 10^{24} = 348,6 + 8,7c_2,$$

а для аммиака в воде при той же температуре

$$v_2^* \cdot 10^{24} = 40,57 - 5,5c_2.$$

Одно время утверждали, что v_2^* для сахара и мочевины в воде при $303,1^\circ \text{ К}$ линейно изменяется в зависимости от квадратного корня из концентрации [62а], однако позже от этого утверждения отказались [63].

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Дифференцируя выражение для объема раствора

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 + \dots$$

по температуре при постоянных давлении и составе, получаем соотношение

$$\frac{dV}{dT} = N_1 \frac{dv_1}{dT} + N_2 \frac{dv_2}{dT} + N_3 \frac{dv_3}{dT} + \dots = N_1 v_1 \alpha_1 + N_2 v_2 \alpha_2 + N_3 v_3 \alpha_3,$$

в котором α_1, α_2 выражают парциальные коэффициенты расширения компонентов. Деля на V , приходим к выражению для коэффициента расширения раствора:

$$\alpha = \theta_1 \alpha_1 + \theta_2 \alpha_2 + \theta_3 \alpha_3 + \dots = \sum \theta_i \alpha_i,$$

где θ_i — объемные доли. Для бинарного раствора, когда $\theta_1 = 1 - \theta_2$, соотношение приобретает вид

$$\alpha = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1) \theta_2.$$

Это уравнение позволяет определить α_1 и α_2 .

ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ

Мольная поляризация раствора определяется через его диэлектрическую проницаемость D и мольный объем \bar{V} следующим образом:

$$\bar{P} = \frac{D-1}{D+2} \bar{V}. \quad (83)$$

Подобно всем экстенсивным свойствам растворов, поляризацию можно выразить с помощью мольных долей x_i и парциальных мольных поляризаций P_i компонентов:

$$\bar{P} = \sum x_i P_i. \quad (84)$$

В частном случае бинарных растворов получаем уравнения

$$\bar{P} = \frac{D-1}{D+2} \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho}, \quad (85)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса и ρ — плотность раствора, и

$$\bar{P} = P_1 x_1 + P_2 x_2 = P_1 + (P_2 - P_1) x_2. \quad (86)$$

Для определения парциальных мольных поляризаций следует сначала определить \bar{P} с помощью уравнения (85) и затем разложить его на составляющие, строя график по уравнению (86). Значение кажущейся мольной поляризации растворенного вещества можно получить непосредственно, используя обычное уравнение

$$\bar{P} = P_1^0 + (P_2^* - P_1^0) x_2,$$

из которого следует, что

$$P_2^* = P_1^0 + \left(\frac{\bar{P} - P_1^0}{x_2} \right).$$

Таблица 19

Поляризация растворов 2-нитропропана ($M_2=89,10$) в бензоле ($M_1=78,11$) при $298,16^\circ \text{K}$

(все значения P выражены в $\text{см}^3/\text{моль}$)

x_2 (мольная доля растворенного веще- ства)	D	$\rho, \text{г/см}^3$	\bar{P}	P_1	P_2	P_2^*
0	2,2773	0,87219	26,743	26,743	—	(258±2)
0,008261	2,4070	0,87317	28,593	26,731	252,7	251
0,014828	2,5135	0,87391	30,034	26,911	237,5	249
0,030475	2,7681	0,87575	33,215	27,223	223,8	239
0,063090	3,3121	0,87950	38,998	28,868	189,5	221

В табл. 19 приведены результаты применения этого уравнения к типичной системе; данные, за исключением пятого и шестого столбцов, получены Смитом [64]. Как и в случае парциальных мольных объемов, кажущаяся и реальная мольные поляризации равны при бесконечном разведении. Если растворенное вещество обладает постоянным дипольным моментом, а растворитель неполярен, P_2 можно подвергнуть дальнейшему анализу, следуя какому-либо из методов, описанных в гл. X и XI, и получая ориентационную поляризацию растворенного вещества, а из нее — дипольный момент.

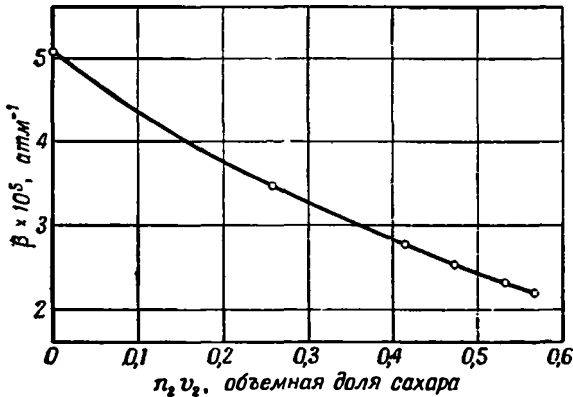
СЖИМАЕМОСТЬ РАСТВОРОВ

Согласно уравнению (65), общий объем системы равен

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2. \tag{65}$$

Таким образом, действие изотермического изменения давления на раствор выразится производной

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = N_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T + N_2 \left(\frac{\partial v_2}{\partial P}\right)_T.$$



Р и с. 19. Сжимаемость водных растворов сахара при 273,1° К.

Далее, можно определить парциальную сжимаемость любого компонента

$$\beta_i = -\frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_T.$$

Отсюда

$$-V\beta = -N_1 v_1 \beta_1 - N_2 v_2 \beta_2$$

или после деления на $-V$

$$\beta = n_1 v_1 \beta_1 + n_2 v_2 \beta_2 = \theta_1 \beta_1 + \theta_2 \beta_2,$$

где n — концентрация, выраженная числом молекул в 1 см³, и θ_1 и θ_2 — объемные доли. Окончательно получаем

$$\beta = (1 - n_2 v_2) \beta_1 + n_2 v_2 \beta_2 = \beta_1 + (\beta_2 - \beta_1) n_2 v_2. \tag{87}$$

Только опытные данные могут указать на зависимость величин парциальных сжимаемостей от состава. Если эти величины постоянны, то сжимаемость должна изменяться линейно в зависимости от объемной доли $n_2 v_2$ растворенного вещества. Рис. 19 показывает, что для растворов сахара в воде при 0° С

это не так. Наблюдаемые сжимаемости [65] отложены здесь в виде функции объемной доли сахара, определенной из плотности [65а].

Таблица 20

Сжимаемость водных растворов сахара при 273,1° К

w_2 (весовая доля растворенного вещества)	ρ (плотность ра- створа) г/см ³	$\beta \times 10^5 \text{ атм}^{-1}$ (сжимае- мость раство- ра по данным наблюдений)	$n_2 v_2$ (объемная до- ля раство- ренного ве- щества)	$\beta_1 \times 10^5,$ атм ⁻¹	$\beta_2 \times 10^5,$ атм ⁻¹
0	0,99987	5,08	0	5,08	-1,38
0,3610	1,16329	3,46	0,258	4,82	-0,33
0,5283	1,25374	2,78	0,416	4,53	+0,32
0,5851	1,28669	2,53	0,473	4,35	0,50
0,6468	1,32386	2,33	0,534	4,13	0,76
0,6850	1,34771	2,20	0,568	4,00	0,83

Парциальные сжимаемости можно получить обычным методом. В настоящем примере парциальная сжимаемость растворителя уменьшается с увеличением концентрации; для растворенного вещества она линейно увеличивается от отрицательного значения при бесконечном разведении до значения $2,66 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$ для чистого компонента (табл. 20 и рис. 20). Как эмпирически установлено, эти величины находятся в следующем соотношении с объемной долей растворенного вещества:

$$\beta_1 \cdot 10^5 = (\beta_1^0 \cdot 10^5) - 3,41 (n_2 v_2)^2$$

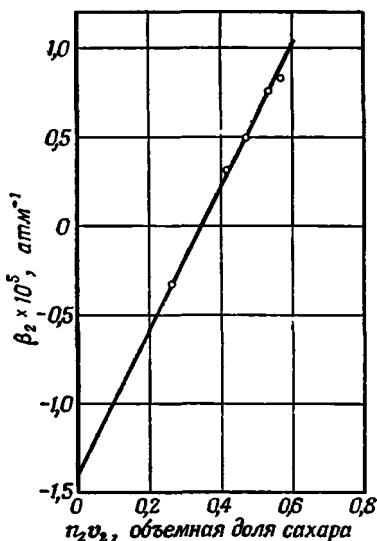
и

$$\beta_2 \cdot 10^5 = (\beta_2^0 \cdot 10^5) + 4,00 n_2 v_2.$$

Подставляя эти значения в уравнения (87), находим, что сжимаемость водных растворов сахара при 273,1° К можно описать соотношением

$$\beta \cdot 10^5 = 5,08 [1 - 1,272 n_2 v_2 + 0,116 (n_2 v_2)^2 + 0,671 (n_2 v_2)^3].$$

Так как кинетическое давление жидкости изменяется обратно пропорционально ее сжимаемости, оказывается, что выражение для разности кинетических давлений раствора и чистого растворителя имеет ту же форму, что и уравнение (62) для осмотического давления.



Р и с. 20. Парциальные сжимаемости сахара в воде при 273,1° К.

ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Если n_2 шаров объемом v_2 каждый находятся в состоянии взвеси в 1 см³ среды с вязкостью η^0 , то вязкость η суспензии, согласно гидродинамической теории [66], равна

$$\eta = \eta^0 (1 + 2,5 n_2 v_2). \quad (88)$$

При этом допускается, что среда несжимаема, а шары достаточно велики и столь малочисленны, что друг с другом не взаимодействуют. Этот закон, имеющий, несомненно, ограниченное значение, был подтвержден опытами с суспензиями серы, гуммигута и стекла [67]. Насколько далеко это соотношение можно распространить из области суспензий в область растворов [см. уравнение (58)], сказать довольно трудно. Однако ясно, что его применимость ограничена разбавленными растворами, так что уравнение (88) можно переписать в следующем виде, пользуясь концентрацией растворенного вещества c_2 (моли на литр раствора) и его парциальным молярным объемом V_2 , выраженным в $\text{см}^3/\text{моль}$;

$$\eta = \eta^0 \left[1 + \frac{V_2}{400} c_2 \right]. \quad (88a)$$

Из предельного наклона кривой $d(\eta/\eta^0)/dc_2$, установленного для водных растворов лактозы при 0°C , находим, что $V_2 = 96 \text{ см}^3$. Это значительно меньше объема, полученного из плотности ($210,9 \text{ см}^3$ для сахара). С другой стороны, линейное соотношение выполняется для водных растворов глицина при 16°C вплоть до концентраций в 1 моль на 1000 г воды [68]; оно ведет к значению для V_2 , равному $61,6 \text{ см}^3$. Из столь же точных измерений плотностей, выполненных теми же авторами, получаем с помощью уравнения (71) парциальный молярный объем глицина, равный $41,71 \text{ см}^3$, т. е. значительно меньше значения, полученного из вязкости. Рис. 21 показывает фактическое соотношение между вязкостью и объемной долей сахара в воде; пунктирная линия на нем соответствует уравнению (88).

Имеющее ограниченное значение уравнение Эйнштейна применяли для определения формы полимерных молекул в растворе [69].

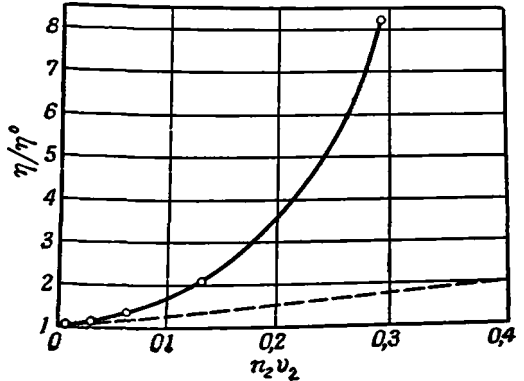


Рис. 21. Вязкость водных растворов сахара как функция объемной доли растворенного вещества при $298,1^\circ \text{K}$.

ИЗОМЕТЕГИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ

Теорию Ван-Лаара для систем из двух компонентов можно легко распространить на системы из трех компонентов, которые обозначаются буквами A , B и S . Поступая, как и в случае бинарной системы, выражают потенциальную энергию тройной системы через числа молекул N и энергии взаимодействия ϕ ближайших соседних молекул:

$$U = (c/2)(\Sigma N)^{-1}(N_A^2\phi_{AA} + N_B^2\phi_{BB} + N_S^2\phi_{SS} + 2N_A N_B \phi_{AB} + 2N_A N_S \phi_{AS} + 2N_B N_S \phi_{BS}).$$

Подставляя выражения

$$\begin{aligned} \phi_{AB} &= \Delta u_{AB} + (c/2)\phi_{AA} + (c/2)\phi_{BB} = \Delta u_{AB} + u_A^0 + u_B^0, \\ \phi_{AS} &= \Delta u_{AS} + (c/2)\phi_{AA} + (c/2)\phi_{SS} = \Delta u_{AS} + u_A^0 + u_S^0, \\ \phi_{BS} &= \Delta u_{BS} + (c/2)\phi_{BB} + (c/2)\phi_{SS} = \Delta u_{BS} + u_B^0 + u_S^0, \end{aligned}$$

можно представить потенциальную энергию в более удобной форме:

$$\begin{aligned} U &= N_A u_A^0 + N_B u_B^0 + N_S u_S^0 + \left(\frac{N_A N_B}{\Sigma N} \right) \Delta u_{AB} + \\ &+ \left(\frac{N_A N_S}{\Sigma N} \right) \Delta u_{AS} + \left(\frac{N_B N_S}{\Sigma N} \right) \Delta u_{BS}. \end{aligned} \quad (89)$$

Сумма по состояниям системы равна

$$F = \frac{(N_A + N_B + N_S)!}{N_A! N_B! N_S!} \cdot f_A^{N_A} \cdot f_B^{N_B} \cdot f_S^{N_S} e^{-U/kT}, \quad (90)$$

причем значения f_i представляют собой не зависящие от состава молекулярные суммы по состояниям чистых компонентов при температуре и давлении системы. Как и в более простом случае, можно вывести формулы, выражающие все термодинамические свойства системы. Например, выражение для химического потенциала компонента A в растворе принимает вид

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln x_A + x_B^2 \Delta u_{AB} + x_S^2 \Delta u_{AS} + x_B x_S (\Delta u_{AB} + \Delta u_{AS} - \Delta u_{BS}), \quad (91)$$

где x — мольная доля. Для иллюстрации применения этого уравнения можно привести один пример. Пусть x_A означает растворимость компонента A в трехкомпонентном растворе, а x_A^0 — его же растворимость при той же температуре, но в растворе, не содержащем компонента B . Так как в обоих случаях μ_A^0 равно химическому потенциалу чистого A при температуре и давлении системы, то соотношение

$$kT \ln (x_A^0/x_A) = x_B^2 \Delta u_{AB} + x_B x_S (\Delta u_{AB} + \Delta u_{AS} - \Delta u_{BS}) \quad (92)$$

выразит действие одного компонента на растворимость другого. Для получения общего давления [см. уравнение (43)] поступают аналогичным образом, только в данном случае переменными будут P и две из трех мольных долей.

ТЕОРИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ГИЛЬДЕБРАНДА — СКЭТЧАРДА

Согласно Гильдебранду [70], отклонение реальных растворов от закона Рауля пропорционально разности квадратных корней из плотностей энергий растворенного вещества и растворителя. Позже, пользуясь несколько более общим методом, к тому же заключению пришел Скэтчард [71], уравнения которого мы здесь выводим, прибегая к тем же обозначениям, что и при нашем изложении теории Ван-Лаара.

Рассмотрим раствор, содержащий N_1 молекул первого типа, обладающих молекулярным объемом v_1 и вступающих в контакт с c_1 другими молекулами. Пусть N_2 , v_2 и c_2 — соответствующие значения для молекул второго типа. Энергия взаимодействия при каждом контакте типа 1—1 равна Φ_{11} ; энергии взаимодействия при контактах типов 2—2 и 1—2 равны соответственно Φ_{22} и Φ_{12} . Как и в прежних рассуждениях, допустим, что в расчет следует принимать только взаимодействие с ближайшими соседними молекулами. Далее будем считать вероятность того, что рассматриваемый контакт относится к данному типу пропорциональной объемной, а не мольной доле молекул соответствующего типа. Тогда энергия взаимодействия одной молекулы первого типа с непосредственно окружающими ее молекулами выразится соотношением

$$c_1 \Phi_{11} \frac{N_1 v_1}{V} + c_1 \Phi_{12} \frac{N_2 v_2}{V},$$

в котором V , т. е. общий объем системы, равен $N_1 v_1 + N_2 v_2$. Так как в растворе всего содержится N_1 молекул первого типа, энергия их взаимодействия с остальной системой равна

$$c_1 \Phi_{11} \frac{N_1^2 v_1}{V} + c_1 \Phi_{12} \frac{N_1 N_2 v_2}{V}.$$

Путем аналогичных рассуждений находим, что энергия взаимодействия

с системой всех молекул второго типа определяется соотношением

$$c_2 \varphi_{22} \frac{N_2^2 v_2}{V} + c_2 \varphi_{12} \frac{N_1 N_2 v_1}{V}.$$

Однако при этом каждое взаимодействие оказалось сосчитанным дважды; поэтому для определения полной потенциальной энергии системы надлежит взять половину суммы двух этих выражений, т. е.

$$U = \frac{\frac{1}{2} c_1 \varphi_{11} N_1^2 v_1 + \frac{1}{2} \varphi_{12} N_1 N_2 (c_1 v_2 + c_2 v_1) + \frac{1}{2} c_2 \varphi_{22} N_2^2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}.$$

Добавляя $(1/2) c_1 \varphi_{11} N_1 N_2 v_2 / V$ к первому члену, $(1/2) c_2 \varphi_{22} N_2 N_1 v_1 / V$ ко второму, а также вычитая их сумму из среднего члена, получим выражение

$$U = N_1 \left(\frac{1}{2} c_1 \varphi_{11} \right) + N_2 \left(\frac{1}{2} c_2 \varphi_{22} \right) + \frac{1}{2} \frac{N_1 N_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} [\varphi_{12} (c_1 v_2 + c_2 v_1) - \varphi_{11} c_1 v_2 - \varphi_{22} c_2 v_1], \quad (93)$$

представляющее собой наиболее полное решение задачи, возможное без введения дополнительных предположений. Обозначая $(1/2) c_1 \varphi_{11}$ через u_1^0 и дифференцируя по N_1 , находим парциальную молекулярную потенциальную энергию молекулы первого типа, а именно

$$u_1 = \left(\frac{dU}{dN_1} \right)_{N_2} = u_1^0 + \beta \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2,$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \left[\varphi_{12} \left(c_1 + c_2 \frac{v_1}{v_2} \right) - \varphi_{11} c_1 - \varphi_{22} c_2 \frac{v_1}{v_2} \right]. \quad (94)$$

Главной задачей теории является расчет свойств раствора на основе свойств его компонентов, а поэтому необходимо попытаться исключить φ_{12} , для чего Скэтчард принял следующее равенство

$$\frac{1}{2} \varphi_{12} \left(\frac{c_1}{v_1} + \frac{c_2}{v_2} \right) = \sqrt{\frac{c_1 \varphi_{11} c_2 \varphi_{22}}{v_1 v_2}}. \quad (95)$$

После простого алгебраического преобразования выражение для полной потенциальной энергии системы можно записать теперь так:

$$U = N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 - \frac{N_1 N_2 v_1 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \left(\sqrt{\frac{u_1^0}{v_1}} - \sqrt{\frac{u_2^0}{v_2}} \right)^2 \quad (96)$$

или, заменяя все u на $-\lambda$, где λ положительно,

$$U = -N_1 \lambda_1 - N_2 \lambda_2 + \frac{N_1 N_2 v_1 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{v_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_2}{v_2}} \right)^2. \quad (97)$$

Выражение для парциальной молекулярной потенциальной энергии молекул первого типа принимает теперь вид

$$u_1 = \left(\frac{dU}{dN_1} \right)_{N_2} = u_1^0 + \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 v_1 \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{v_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_2}{v_2}} \right)^2.$$

И аналогично для молекул второго типа

$$u_2 = \left(\frac{dU}{dN_2} \right)_{N_1} = u_2^0 + \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 v_2 \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{v_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_2}{v_2}} \right)^2. \quad (98)$$

Эти соотношения отличаются от уравнения (24) тем, что мольные доли, входившие в уравнения более ранней теории, заменены теперь объемными долями.

Если потенциальная энергия не зависит от температуры, прирост тепло-содержания при образовании раствора равен

$$\Delta H = \Delta E = U - (U_1 + U_2) = \frac{N_1 N_2 v_1 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} A_{12}, \quad (99)$$

где

$$A_{12} = \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{v_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_2}{v_2}} \right)^2. \quad (100)$$

Этот результат можно представить и в более удобной форме:

$$\Delta H = \frac{N_1 N_2 v_1 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} A_{12} = \frac{N_1 v_1}{V} \frac{N_2 v_2}{V} V A_{12} = \theta_1 \theta_2 V A_{12} = \theta_1 (1 - \theta_1) V A_{12}, \quad (99a)$$

где θ обозначает объемные доли, а V — полный объем раствора. Отсюда

$$\frac{\Delta H}{V} = \theta_1 (1 - \theta_1) A_{12}. \quad (101)$$

Таким образом, при нанесении на график $\Delta H/V$ в зависимости от объемной доли должна получиться симметричная кривая с максимумом или минимумом при $\theta_1 = 1/2$. Константа A_{12} в четыре раза больше значения $\Delta H/V$ в точке максимума или минимума. Верхняя кривая на рис. 13 иллюстрирует это соотношение для системы сероуглерод — хлороформ. Нет сомнения, что в данном случае излагаемая теория приводит к более симметричной кривой. Максимальное значение $\Delta H/V$ найдено равным $2,2 \text{ кал/см}^3$; отсюда A_{12} равно в тех же единицах $8,8$. Для сероуглерода при этой температуре $\lambda_1/v_1 = L_1/V_1 = 6773/60,03 \text{ кал/см}^3$, а для хлороформа $\lambda_2 v_2 = L_2 V_2 = 7718/80,07 \text{ кал/см}^3$. Таким образом, вычисленное значение A_{12} равно $0,64$, что приблизительно в 14 раз меньше величины, полученной из анализа калориметрических данных. Несоответствия обнаружены также в случае растворов фторированных углеводородов в углеводородах [71a]. Следовательно, хотя данная теория не всегда подтверждается количественно, она дает качественное выражение полезному правилу растворимости, согласно которому вещества взаимно растворимы соответственно близости плотностей энергии или, как первоначально допустил Гильдебранд, — статических давлений — dE/dV .

Растворы, в которых «термическое перемешивание способно преодолеть всякую молекулярную ориентацию, сочетание или ассоциацию», Гильдебранд [70] назвал регулярными. Изменение энтропии при образовании такого раствора выражается уравнением (36), т. е. равно изменению энтропии при образовании идеального раствора. Поэтому химические потенциалы двух типов молекул в регулярных растворах составляют

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 v_1 A_{12}, \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + kT \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 v_2 A_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

Для сравнения экспериментальных значений растворимостей с ожидаемыми для регулярных растворов читателю надлежит обратиться к данным, содержащимся в монографии Гильдебранда и Скотта [72]. Скэтчард сравнил изложенную здесь теорию с другими теориями, например с теорией Ленгмюра, который подошел к решению задачи, исходя из данных о поверхностной энергии, или Ван-Лаара, при изложении теории которого мы заменили постоянные Ван-дер-Ваальса b и a соответственно величинами v и w^0 . В принятых здесь обозначениях теория Долезалека эквивалентна допущению, что в отсутствие образования химических связей

$$\varphi_{12} = \frac{c_1 \varphi_{11} v_2 + c_2 \varphi_{22} v_1}{c_1 v_2 + c_2 v_1}. \quad (103)$$

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ
ДЛЯ МОЛЕКУЛ РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ**

Так как в настоящее время, по-видимому, нельзя рассчитывать на быструю разработку точной теории растворов данного типа, нам придется довольствоваться теорией, имеющей по крайней мере правильную форму. Примем в качестве большой суммы по состояниям выражение

$$F = \left(\frac{q_1 V e}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{q_2 V e}{N_2} \right)^{N_2} e^{-U/kT}, \quad (104)$$

в котором члены q , включающие молекулярные суммы по состояниям для внутренних движений, зависят только от температуры. Кроме того,

$$\begin{aligned} U &= N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + \left(\frac{N_1 N_2 \sqrt{v_1 v_2}}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) \Delta u^0 = \\ &= N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + (N_1 N_2 \theta_1 \theta_2)^{1/2} \Delta u^0, \end{aligned} \quad (105)$$

и, согласно уравнению (93),

$$\Delta u^0 = \frac{1}{2} \left[\Phi_{12} \left(c_1 \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} + c_2 \sqrt{\frac{v_1}{v_2}} \right) - \Phi_{11} c_1 \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} - \Phi_{22} c_2 \sqrt{\frac{v_1}{v_2}} \right]. \quad (106)$$

Мы не ограничимся выражением для Δu^0 , принятым Скэтчардом и следующим из уравнения (94), но заметим, что Δu^0 , подобно u_1^0 и u_2^0 , является функцией молекулярных объемов v_1 и v_2 . Успеха можно достигнуть только в том случае, если эти парциальные молекулярные объемы, входящие в уравнение

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2, \quad (65)$$

не зависят от состава. Таким образом, рассмотрение ограничивается растворами, образование которых из жидких компонентов не сопровождается изменением объема. Способ вывода выражений для термодинамических свойств уже был использован; получающиеся уравнения напоминают выведенные ранее, с заменой мольных долей на объемные. Однако имеются и другие не столь ясные различия.

Для свободной энергии Гиббса получается выражение

$$\begin{aligned} G &= N_1 \left[-kT \ln q_1 v_1 e + kT \ln \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) + u_1^0 + P v_1 \right] + \\ &+ N_2 \left[-kT \ln q_2 v_2 e + kT \ln \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) + u_2^0 + P v_2 \right] + \\ &+ \left(\frac{N_1 N_2 \sqrt{v_1 v_2}}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) \Delta u^0, \end{aligned} \quad (107)$$

а для теплосодержания —

$$\begin{aligned} H &= N_1 \left[\varepsilon_1 + u_1^0 + P v_1 + kT^2 \alpha - P v_1 \alpha_1 T - T (d u_1^0 / d T) \right] + \\ &+ N_2 \left[\varepsilon_2 + u_2^0 + P v_2 + kT^2 \alpha - P v_2 \alpha_2 T - T (d u_2^0 / d T) \right] + \\ &+ \frac{N_1 N_2 \sqrt{v_1 v_2}}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \Delta u^0 \left[1 - \frac{d \ln \Delta u^0}{d \ln T} - \left(\frac{1}{2} \alpha_1 + \frac{1}{2} \alpha_2 - \alpha \right) T \right]. \end{aligned} \quad (108)$$

В этом соотношении члены α представляют собой коэффициенты изобарического расширения, определение которым дано ранее. Энтропия

выражается уравнением

$$\begin{aligned}
 ST = N_1 \left[\varepsilon_1 + kT \ln q_1 v_1 e - kT \ln \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) + \right. \\
 \left. + kT^2 \alpha - P v_1 \alpha_1 T - T (du_1^0/dT) \right] + \\
 + N_2 \left[\varepsilon_2 + kT \ln q_2 v_2 e - kT \ln \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) + \right. \\
 \left. + kT^2 \alpha - P v_2 \alpha_2 T - T (du_2^0/dT) \right] - \\
 - \frac{N_1 N_2 \sqrt{v_1 v_2}}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \Delta u^0 \left[\left(\frac{1}{2} \alpha_1 + \frac{1}{2} \alpha_2 - \alpha \right) T + \frac{d \ln (\Delta u^0)}{d \ln T} \right]. \quad (109)
 \end{aligned}$$

Чтобы выразить приращение свободной энергии, теплосодержания и энтропии при образовании раствора из компонентов, используем соотношения между различными коэффициентами расширения. Находим

$$\begin{aligned}
 \Delta G = N_1 kT \ln \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) + N_2 kT \ln \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) + \\
 + \left(\frac{N_1 N_2 \sqrt{v_1 v_2}}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) \Delta u^0; \quad (110)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H = \left(\frac{N_1 N_2 \sqrt{v_1 v_2}}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right) \Delta u^0 \left[1 - \frac{d \ln (\Delta u^0)}{d \ln T} - (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1}{2} - \theta_1 \right) T \right] + \\
 + N_1 kT^2 (\alpha_2 - \alpha_1) \theta_2 + N_2 kT^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \theta_1; \quad (111)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S = -N_1 k [\ln \theta_1 + T (\alpha_1 - \alpha_2) \theta_2] - N_2 k [\ln \theta_2 + T (\alpha_2 - \alpha_1) \theta_1] - \\
 - (N_1 N_2 \theta_1 \theta_2)^{1/2} \left[\frac{d \Delta u^0}{dT} + \Delta u^0 T (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1}{2} - \theta_1 \right) \right]. \quad (112)
 \end{aligned}$$

Выразив химические потенциалы через концентрации

$$n_1 = N_1/V; \quad n_2 = N_2/V,$$

получим

$$\begin{aligned}
 \mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln n_1 v_1 + kT n_2 (v_2 - v_1) + (P - P^0) v_1 + n_2^2 v_2 \sqrt{v_1 v_2} \Delta u^0; \\
 \mu_2 = \mu_2^0 + kT \ln n_2 v_2 + kT n_1 (v_1 - v_2) + (P - P^0) v_2 + n_1^2 v_1 \sqrt{v_1 v_2} \Delta u^0, \quad (113)
 \end{aligned}$$

где μ^0 — химический потенциал чистого компонента при температуре раствора и некотором стандартном давлении P^0 .

Осмотическое равновесие наступает, когда μ_1 для растворителя в растворе при T и P равно μ_1^0 для чистого растворителя при T и P^0 , т. е. когда $\mu_1(T, P) = \mu_1^0(T, P^0)$. Таким образом, осмотическое давление равно

$$\Pi = P - P^0 = \frac{kT}{v_1} \left[-\ln n_1 v_1 - n_2 (v_2 - v_1) - n_2^2 v_2 \sqrt{v_1 v_2} \frac{\Delta u^0}{kT} \right]$$

или, так как $n_1 v_1 = 1 - n_2 v_2$,

$$\Pi = \frac{kT}{v_1} \left[-\ln (1 - n_2 v_2) - n_2 (v_2 - v_1) - n_2^2 v_2 \sqrt{v_1 v_2} \frac{\Delta u^0}{kT} \right]. \quad (114)$$

Разлагая логарифм в ряд и пренебрегая степенями $n_2 v_2$ выше второй, найдем, что при малых концентрациях отклонения от законов Вант-Гоффа изменяются линейно с объемной долей растворенного вещества:

$$\pi = kT n_2 \left[1 + n_2 v_2 \left(\frac{1}{2} \frac{v_2}{v_1} - \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} \frac{\Delta u^0}{kT} \right) \right]. \quad (114a)$$

Условие равновесия между каким-либо компонентом раствора и этим же компонентом в паровой фазе легко находят, приравняв химические потен-

циалы в двух фазах. Примем сейчас в качестве стандартного давления P^0 давление насыщенного пара p_1^0 первого компонента; тогда для раствора получим соотношение

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \mu_1^0 + kT \ln n_1 v_1 + kT n_2 (v_2 - v_1) + \\ & + (P - p_1^0) v_1 + n_2^2 v_2 \sqrt{v_1 v_2} \Delta u^0, \end{aligned} \quad (115)$$

в котором P — давление системы, а μ_1^0 — химический потенциал первого компонента в чистом состоянии при давлении p_1^0 . Если пар подчиняется законам идеальных газов, то

$$\mu_1(\text{пар}, p_1) = \mu_1^0(\text{насыщ. пар}, p_1^0) + kT \ln (p_1/p_1^0)$$

и

$$\mu_1(\text{пар}, P) = \mu_1^0(\text{жидк. или насыщ. пар}, p_1^0) + kT \ln (p_1/p_1^0) + (P - p_1^0) v_1.$$

Приравнявая μ_1 для обеих фаз при общем полном давлении P , имеем

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln n_1 v_1 + n_2 (v_2 - v_1) + n_2^2 v_2 \sqrt{v_1 v_2} (\Delta u^0/kT). \quad (116)$$

Относительные парциальные давления компонентов выражаются теперь через объемные доли:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \theta_1 e^{\theta_2 \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right)} e^{\theta_2^2 \sqrt{\frac{v_1}{v_2} \frac{\Delta u^0}{kT}}}$$

и

$$\frac{p_2}{p_2^0} = \theta_2 e^{\theta_1 \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)} e^{\theta_1^2 \sqrt{\frac{v_2}{v_1} \frac{\Delta u^0}{kT}}}. \quad (117)$$

Следует заметить, что, поскольку $\theta_2 = n_2 v_2$, где n_2 — концентрация, отношение парциального давления к концентрации в разбавленном растворе (когда θ_1 близко к единице) выражается формулой

$$\frac{p_2}{n_2} = p_2^0 v_2 e^{\left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) + \sqrt{\frac{v_2}{v_1} \frac{\Delta u^0}{kT}}}, \quad (117a)$$

представляющей собой закон Генри.

Методами, описанными в связи с другими теориями, можно также получить выражение для понижения точки замерзания, растворимости и активности.

Выражение для энергии взаимообмена Δu^2 принимает более простую форму, если допустить, что координационное число для каждой молекулы пропорционально парциальному молекулярному объему, т. е. если

$$c_1 = K v_1; \quad c_2 = K v_2. \quad (118)$$

Тогда получится равенство

$$\Delta u^0 = \frac{1}{2} \sqrt{c_1 c_2} (2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \quad (119)$$

которое следует сравнить с уравнением (26) для молекул одинаковых размеров. На том же основании допущение Скэтчарда [уравнение (95)] эквивалентно утверждению, что энергия взаимодействия при единичном контакте разнородных молекул равна геометрическому среднему энергий взаимодействий двух однородных контактов:

$$\Phi_{12} = \sqrt{\Phi_{11} \Phi_{22}}. \quad (120)$$

Допущение Долезалека для систем без химических связей сводится к соотношению

$$\Phi_{12} = \frac{1}{2} (\Phi_{11} + \Phi_{22}), \quad (121)$$

означающему, что Δu^0 равно нулю. Появившуюся позже теорию можно успешно сравнить с прежней только в том случае, если известны парциальные молекулярные объемы. Табл. 21 иллюстрирует применимость уравнения (116)

Таблица 21

Парциальные давления и составы водных растворов сахарозы при 273,16° К
($v_1=29,72 \cdot 10^{-24}$ см³, $v_2=336,3 \cdot 10^{-24}$ см³, $v_2/v_1=11,32$)

$\frac{N_1}{N_1+N_2}$	$\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2}$	$\frac{p_1}{p_1^0}$ (по данным наблюдений)	$\frac{p_1}{p_1^0}$ (вычисленное значение)	Δ	$(\frac{v_1}{v_2})^{1/2} \frac{\Delta u^0}{kT}$	$\frac{\Delta u^0}{kT}$
0,9712	0,7460	0,9655	0,9648	+0,0007	0,412	1,387
0,9592	0,6725	0,9486	0,9477	+0,0009	0,429	1,443
0,9445	0,6039	0,9233	0,9264	-0,0031	0,407	1,370
0,9311	0,5444	0,8988	0,8993	-0,0005	0,418	1,406
0,9120	0,4794	0,8632	0,8632	0	0,421	1,417
0,8973	0,4346	0,8321	0,8312	+0,0009	0,422	1,420
0,8865	0,4085	0,8133	0,8108	+0,0025	0,429	1,443
Среднее значение					0,420	1,412

к давлениям растворов тростникового сахара в воде. Если речь идет о пригодности этого уравнения для математического воспроизведения зависимости p_1/p_1^0 , то его можно считать удовлетворительным; именно при $\Delta u^0/kT = 1,412$ оно столь же хорошо передает опытные данные, что и уравнение (39). Однако в настоящем случае $\Delta u^0/kT$ положительно и закономерно колеблется в пределах $\pm 3\%$ около среднего значения, тогда как в прежнем случае Δu^0 было отрицательно и проходило через максимум (табл. 8).

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ ВЗАИМОБМЕНА И КОНСТАНТАМИ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Как было показано, Δu^0 можно определить различными путями, например из парциального давления, осмотического давления, состава азеотропа, теплоты смешения и понижения точки заморзания. Если гипотезы, подвергающиеся проверке, правильны, значение энергии взаимобмена, определенное одним из способов, должно, конечно, быть достаточным для определения всех других свойств раствора. Однако определенные преимущества имело бы отнесение к основным энергетическим константам рассматриваемых молекул и значений Δu^0 . В принципе задача проста, однако ряд затруднений, в особенности определение координационного числа, делают ее в настоящее время неразрешимой. Рассмотрим один пример. Из данных Шмидта для системы ацетон — хлороформ при 290° К найдено, что ΔU^0 равно -569 кал/моль. Простейшее выражение для энергии взаимобмена

$$\Delta u^0 = c \left(\Phi_{12} - \frac{1}{2} \Phi_{11} - \frac{1}{2} \Phi_{22} \right) \quad (26)$$

при умножении на N_0 дает мольную энергию взаимодействия ΔU^0 . Если пренебречь энергией, связанной с тепловым движением, то $-(1/2)c\varphi_{12}$ можно идентифицировать с λ_1 , т. е. теплотой испарения на молекулу, так что

$$-N_0c\varphi_{12} = L_1 + L_2 - \Delta U^0. \quad (122)$$

При данной температуре L для ацетона равно 7791 кал, а для хлороформа — 7718 кал, откуда $-c\varphi_{12} = 112 \cdot 10^{-14}$ эрг. Так как $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, то $-c\varphi_{12}/kT = 28$. Если принять любое разумное значение для c , станет ясным, что энергия взаимодействия $-\varphi_{12}$ для одной разнородной пары равна при этой температуре по крайней мере $2kT$. Природа сил определяется электростатическим, индукционным и дисперсионным эффектами. Если молекулы свободно вращаются, то силы изменяются обратно пропорционально седьмой степени расстояния. В этом случае можно определить φ_{12} для пары молекул, как это делалось в гл. X, поскольку известны дипольные моменты, поляризуемости и ионизационные потенциалы для обеих молекул. В частности, составляющая энергии взаимодействия, обязанная постоянным диполям, равна, согласно уравнению (95), гл. VIII,

$$\Delta u_d^0 = c \left(-\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{a^6 kT} + \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} \frac{\mu_1^4}{a^6 kT} + \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} \frac{\mu_2^4}{a^6 kT} \right) = \frac{c}{3kT} \left(\frac{\mu_1^2 - \mu_2^2}{a^3} \right)^2. \quad (26a)$$

Если же, с другой стороны, молекулы не вращаются свободно, один из видов энергии притяжения изменяется обратно пропорционально третьей степени расстояния и сложным образом зависит от четырех углов [73].

Сравнительно небольшая добавка к Δu^0 , происходящая вследствие взаимной индукции, равна, как видим из уравнения (20) гл. VII,

$$\Delta u_i^0 = \frac{c}{a^6} (\mu_A^2 - \mu_B^2) (\alpha_A - \alpha_B). \quad (26b)$$

Однако главная составляющая энергии взаимодействия определяется дисперсионными силами; в неполярных растворах это единственная составляющая.

Для химии и биологии особенный интерес представляют растворы больших органических молекул в воде. Мы сошлемся на уравнение теории Гильдебранда — Скэтчарда для потенциальной энергии растворенного вещества относительно его энергии в бесконечно разбавленном растворе:

$$u_2 - u_2^0 = \theta_1^2 (1/2) \left[\left(c_1 + c_2 \frac{v_1}{v_2} \right) \varphi_{12} - c_1 \varphi_{11} - c_2 \frac{v_1}{v_2} \varphi_{22} \right]. \quad (94)$$

Ограничиваясь рассмотрением разбавленных растворов, можем положить θ_1 равным единице и получить

$$u_2 = (1/2) \left[\left(c_1 + c_2 \frac{v_1}{v_2} \right) \varphi_{12} - c_1 \varphi_{11} - c_2 \left(\frac{v_1}{v_2} - 1 \right) \varphi_{22} \right]. \quad (123)$$

Как видно, эта теория допускает, что взаимодействия типа 1—2 слагаются из двух составляющих. Батлер и Рамчандани [74] пошли дальше, разложив φ_{12} на многие компоненты в соответствии со структурой растворенного вещества:

$$u_2 (\text{водн.}) - u_2^0 (\text{пар}) = \frac{1}{2} (\sum c_i \varphi_i - c_1 \varphi_{11}). \quad (124)$$

Они приписали значения φ_i для взаимодействия воды с метиленовой, гидроксильной и аминогруппами, а также с кислородными атомами из кетон и эфиров. Не подлежит сомнению, что, следуя этому направлению, можно успешно развивать теорию растворов, представляющих интерес для биологии, в частности растворов углеводов и протеинов в воде. Однако следует

проявлять осторожность при решении вопроса о координационном числе, так как изучение клатратов (гл. XXI) показало, что молекулы воды могут образовывать сольватную оболочку, причем каждая из молекул связывается с четырьмя другими тетраэдрически расположенными молекулами воды.

АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Вспомним сначала некоторые выражения, применявшиеся нами для установления связи химического потенциала компонента в растворе с составом последнего. Будем применять обозначение G_i для частной производной полной свободной энергии G раствора по числу ν_i молей компонента i . Мы видели, что для газообразного вещества, растворимость которого подчиняется закону Генри, химический потенциал вещества в растворе выражается уравнением

$$G_i = G_i^0 + RT \ln c_i, \quad (20)$$

где c_i — концентрация, выраженная в молях на литр раствора, а G_i^0 — химический потенциал растворенного вещества при концентрации, равной единице. В случае идеального раствора было использовано аналогичное выражение, содержащее мольную долю, т. е.

$$G_i = G_i^0 + RT \ln x_i, \quad (4)$$

где G_i^0 представляет теперь химический потенциал чистого компонента i при температуре и давлении раствора. Теория изомегетических растворов Ван-Лаара дает более точное уравнение для бинарной системы, имеющее вид

$$G_i = G_i^0 + RT \ln x_i + (1 - x_i)^2 \Delta U^0. \quad (38)$$

Теория Гильдебранда — Скэтчарда идет еще дальше, выводя выражение для компонента раствора, содержащего молекулы различных размеров, а именно:

$$G_i = G_i^0 + RT \ln x_i + (1 - \theta_i)^2 \Delta U^0, \quad (102)$$

где θ_i — объемная доля, а энергия взаимообмена ΔU^0 отличается по своему значению от ΔU^0 в уравнении (38). Как будет видно из следующей главы, при концентрации, близкой к 1 *г-моль* на 1 л раствора, химический потенциал иона в водном растворе выражается следующим соотношением:

$$G_i = G_i^0 + RT \ln c_i - Bc_i^{1/2}. \quad (\text{XVIII}, 95)$$

В этом уравнении B — положительная константа, величина которой зависит от заряда иона, температуры и диэлектрической проницаемости раствора, но не зависит от состава. Имеется несколько примеров несовершенных, по полезным попыткам установления связи химического потенциала растворенного вещества с его концентрацией. Они основаны главным образом на уравнениях Вант-Гоффа — Генри (20) или Аррениуса — Рауля (4). Отклонения от этих основных уравнений в случае ионов пропорциональны квадратному корню из концентрации, а в случае молекул одинаковых размеров — пропорциональны квадрату мольной доли другого компонента. Если не имеется теоретических соображений в отношении формы выражения, определяющего отклонение, его можно представить эмпирическим путем в виде основного члена уравнения свободной энергии, т. е. в виде $RT \ln \gamma$, где γ представляет собой определяемый опытным путем коэффициент, названный Дж. Г. Льюисом коэффициентом активности. Таким образом, получают эмпирические уравнения вида

$$G_i = G_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i \quad (125)$$

и

$$G_i = G_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (126)$$

Из написанных соотношений ясно, что коэффициент активности в уравнении (125) равен единице, когда раствор подчиняется закону Вант-Гоффа, а γ_i уравнения (126) обращается в единицу в случае, если раствор подчиняется закону Рауля. Следовательно, член $RT \ln \gamma_i$ является мерой отличия величины химического потенциала компонента реального раствора от значения химического потенциала, которое может быть получено в результате применения одного из этих законов. Многие точные данные выражались числом граммов w_i растворенного вещества на 100 г растворителя. Умножив эту величину на $(10/M_i)$, получим число молей вещества на 1000 г растворителя. Такая единица концентрации называется моляльностью и обозначается буквой m . Написав по аналогии с предыдущими примерами

$$G_i = G_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i, \quad (127)$$

видим, что G_i^0 означает теперь химический потенциал одного моля вещества в растворе, содержащем один моль в 1000 г растворителя, при условии равенства единице коэффициента активности. Это стандартное состояние очень часто применялось при изучении водных растворов. Оно мало отличается от стандартного состояния, соответствующего уравнению (125). Наконец, если есть основания допустить, что химический потенциал связан с объемной долей, можем написать и такое эмпирическое соотношение:

$$G_i = G_i^0 + RT \ln \theta_i + RT \ln \gamma_i. \quad (128)$$

Как и в уравнении, выражающем энергию в зависимости от мольной доли, G_i^0 относится теперь к чистому жидкому компоненту при температуре и давлении раствора.

Выбрав данное выражение концентрации, можем обозначить через a_i его произведение с соответствующим коэффициентом активности, т. е. определить a_i в прежней последовательности с помощью одного из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} a_i(c) &= c_i \gamma_i(c), \\ a_i(x) &= x_i \gamma_i(x), \\ a_i(m) &= m_i \gamma_i(m), \\ a_i(\theta) &= \theta_i \gamma_i(\theta). \end{aligned} \quad (129)$$

Следовательно, вообще

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i, \quad (130)$$

где a_i — эмпирически исправленная концентрация (мольная доля, моляльность или объемная доля) называется активностью.

Основное назначение понятий активности и коэффициента активности [75] состоит в облегчении термодинамического изучения растворов при отсутствии теоретических данных о зависимости свободной энергии от состава. Тем не менее, вероятно, будет полезно показать здесь, какую форму принимают выражения для этих величин в некоторых распространенных теориях растворов. При сравнении уравнений (38) и (130) видно, что коэффициент активности компонента A бинарного раствора, подчиняющегося теории Ван-Лаара, выражается через энергию взаимного обмена следующим соотношением:

$$\ln \gamma_A = (1 - x_A)^2 (\Delta U^0 / RT). \quad (131)$$

Сопоставление уравнений (95) гл. XVIII и (125) гл. XVII показывает, что коэффициент активности иона в водных растворах при концентрациях около

1 ммоль/л дается уравнением

$$\ln \gamma_i = -(B/RT) c_i^{1/2}. \quad (132)$$

Наконец, в целях оценки важности перехода от одного стандартного состояния к другому применим уравнение (113) к раствору, содержащему молекулы типов A и S . Получим

$$G_A = G_A^L + RT \ln \theta_A + (1 - \theta_A)^2 \sqrt{\frac{V_A}{V_S}} \Delta U^0 + RT (1 - \theta_A) \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right), \quad (113)$$

Очевидно, G_A^L является здесь свободной энергией одного моля чистого компонента A в жидком состоянии при температуре и давлении системы. Если необходимо изучать раствор во всей области составов, то такое стандартное состояние является наилучшим. С другой стороны, это изучение может быть ограничено растворами, в которых количество S всегда во много раз больше количества A , т. е. связано с относительно разбавленными растворами A в S . Тогда чистая жидкость оказывается мало подходящим стандартным состоянием и может быть заменена другим, при котором один моль A содержится в литре раствора, а энергия обмена ΔU^0 равняется нулю. Заменяем θ_A произведением концентрации c_A в молях на литр раствора, парциального молярного объема V_A и численного множителя, необходимого для согласования единиц:

$$\theta_A = c_A V_A / 1000.$$

Выражение для химического потенциала принимает теперь вид

$$G_A = G_A^0 + RT \ln c_A - K_1 c_A + K_2 c_A^2, \quad (133)$$

причем

$$G_A^0 = G_A^L + RT \ln (V_A / 1000) + \sqrt{\frac{V_A}{V_S}} \Delta U^0 + RT \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right),$$

$$K_1 = 2 (V_A / 1000) \sqrt{\frac{V_A}{V_S}} \Delta U^0 + RT (V_A / 1000) \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right)$$

и

$$K_2 = (V_A / 1000)^2 \sqrt{\frac{V_A}{V_S}} \Delta U^0.$$

Уравнение в этой более удобной форме можно сравнить с эмпирическим расширенным уравнением Вант-Гоффа

$$G_A = G_A^0 + RT \ln c_A + RT \ln \gamma_A, \quad (134)$$

что ведет к выражению

$$RT \ln \gamma_A = -K_1 c_A + K_2 c_A^2. \quad (135)$$

Следовательно, коэффициент активности равен единице при бесконечном разведении, т. е. при $c_A = 0$, а также при часто недостижимой концентрации, задаваемой уравнением

$$c_A (\gamma = 1) = \frac{1000}{V_A} \left[2 - \left(\sqrt{\frac{V_S}{V_A}} - \sqrt{\frac{V_A}{V_S}} \right) \frac{RT}{\Delta U^0} \right]. \quad (136)$$

Мы определили понятия активности и коэффициента активности, а также показали их соотношение с некоторыми основными свойствами компонентов растворов в случаях, когда природа межмолекулярных взаимодействий известна. Обратимся теперь к обсуждению одного из многих методов, применявшихся [75] для определения этих величин для таких растворов, в которых характер межмолекулярных взаимодействий неизвестен.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПО ДАННЫМ О Понижении точки заморзания

Допустим, что раствор в основном подчиняется закону Рауля, и обозначим отклонения от него с помощью обычного члена $RT \ln \gamma$. Обозначив индексом 1 величины, относящиеся к растворителю, получим следующее выражение для химического потенциала растворителя в расчете на 1 моль:

$$G_1 = G_1^0 + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 = G_1^0 + RT \ln a_1, \quad (126)$$

где a_1 — активность растворителя. Ясно, что, когда значение x_1 равно единице, раствор представляет собой чистый растворитель, для которого γ_1 , по определению, также равно единице. Тогда G_1^0 совпадает с G_L , т. е. свободной энергией моля чистого жидкого растворителя, и

$$G_1 = G_L + RT \ln a_1.$$

Предположим, далее, что при охлаждении раствора компонент 1 выделяется в кристаллической форме, тогда как компонент 2, т. е. растворенное вещество, остается в растворе, будучи нерастворимым в кристаллическом растворителе. Когда при температуре заморзания T раствор находится в равновесии с кристаллическим растворителем, химические потенциалы этого компонента в обеих фазах должны быть одинаковыми. Следовательно,

$$G_{\text{крист}} = G_L + RT \ln a_1.$$

Используя уравнение Гиббса — Гельмгольца, получаем уравнение для теплоемкости

$$H_L - H_{\text{крист}} = L = RT^2 \left(\frac{d \ln a_1}{dT} \right)_P,$$

где L — скрытая теплота плавления растворителя. Тогда

$$\ln a_1 = \frac{1}{R} \int \frac{L dT}{T^2}.$$

Если разность теплоемкостей ($p = \text{const}$) жидкости и кристаллов постоянна и равна ΔC , формула Кирхгофа устанавливает следующую связь между теплотой плавления L при температуре T и при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ чистого растворителя:

$$L = L_{\text{пл}} - \Delta C (T_{\text{пл}} - T).$$

Подставляя это выражение для L и интегрируя, находим

$$\ln a_1 = -\frac{L_{\text{пл}}}{RT} + \frac{\Delta C T_{\text{пл}}}{RT} + \frac{\Delta C}{R} \ln T + \text{const}.$$

Постоянную интегрирования можно определить, заметив, что $a = 1$, когда $T = T_{\text{пл}}$. Отсюда

$$\ln a_1 = -\left(\frac{L_{\text{пл}} - \Delta C T_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} \right) \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C}{T} \ln \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} \right). \quad (137)$$

Если это уравнение сравнить с уравнением (56), то легко заметить, что их правые части идентичны, таким образом уравнение (56) дает теоретическое выражение для $\ln a_1$ согласно теории Ван-Лаара. Активность растворителя можно непосредственно выразить с помощью этого уравнения через температуру заморзания. Однако стало традиционным выражать $\ln a_1$ через понижение температуры заморзания $T_{\text{пл}} - T$. Представим отношение $T_{\text{пл}}/T$ в следующем виде:

$$\frac{T_{\text{пл}}}{T} = \left[1 - \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right) \right]^{-1},$$

так что

$$\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 = \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right) + \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right)^2 + \dots$$

и

$$\ln(T_{\text{пл}}/T) = \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right)^3 + \dots$$

Тогда

$$\ln a_1 = -\frac{L_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} \left[\left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right) + \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta C T_{\text{пл}}}{L_{\text{пл}}} \right) \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right)^2 + \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\Delta C T_{\text{пл}}}{L_{\text{пл}}} \right) \left(\frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right)^3 + \dots \right]. \quad (137a)$$

Применим это уравнение к воде, взятой в качестве растворителя, для которой $L_{\text{пл}} = 1435,7$ кал/моль, $T_{\text{пл}} = 273,16^\circ \text{K}$, $R = 1,9872$, а ΔC , хотя и увеличивается быстро с понижением температуры, равно $9,122$ кал/моль·град при $T_{\text{пл}}$. Тогда первые три члена уравнения (137a) принимают форму:

$$\ln a_1 = -9,686 \cdot 10^{-3} (T_{\text{пл}} - T) - 4,688 \cdot 10^{-6} (T_{\text{пл}} - T)^2 + 2,039 \cdot 10^{-8} (T_{\text{пл}} - T)^3.$$

Следует обратить внимание на изменение знака в третьем члене. Окончательное выражение для коэффициента активности воды, соответствующее уравнению (137), имеет вид

$$\ln a_1 = +1,9462 \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) - 4,5920 \ln \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} \right). \quad (137b)$$

В табл. 22 приведены понижения температуры замерзания воды, производимые, согласно наблюдениям Аббега, Бекмана и Лумиса [65a], m_2 молями ацетона на 1000 г растворителя. Коэффициент активности растворителя получен делением значения a_1 , найденного по уравнению (137b), на молярную долю x_1 .

Т а б л и ц а 22

Коэффициент активности воды в растворе, содержащем ацетон

m_2 (ацетон)	x_1 (вода)	$T_{\text{пл}} - T$	γ_1
0,020	0,99964	0,0372	1,00000
0,1008	0,99820	0,1846	1,00001
0,518	0,99076	0,920	1,00037
1,072	0,98107	1,930	1,00042
3,822	0,93563	6,55	1,00347
7,804	0,87681	12,35	1,01576

Согласно изложенной здесь теории, значения γ_1 зависят только от состава раствора и не зависят от температуры. При наиболее высокой из использованных концентраций ацетона реальный химический потенциал воды больше ожидаемого на основе закона Рауля на $RT \ln \gamma_1$, что при температуре замерзания чистого растворителя составит $8,486$ кал. Несколько большее влияние оказывает на растворитель вещество, диссоциирующее на ионы. Понижение точки замерзания водного раствора хлористого водорода, содержащего $1,003$ моль HCl в 1000 г воды, составляет $3,965^\circ$, что приблизительно вдвое превышает соответствующее значение для ацетона и ведет к значению $0,97965$ для коэффициента активности растворителя. Другие методы определения активностей рассмотрены в гл. XVIII и XXI.

Упражнения

1. Выведите выражение, связывающее давление пара разбавленного раствора нелетучего неэлектролита с его осмотическим давлением. 10 г нелетучего неэлектролита с молекулярным весом 60 и 100 г воды (молекулярный вес равен 18) образуют раствор, сохраняю-

щий постоянство веса при длительном контакте с газом. Вычислите а) относительную влажность газа и б) осмотическое давление упомянутого раствора при 27° С. Можно допустить, что закон Рауля выполняется для данного раствора и что плотности как растворителя, так и раствора равны единице. ($R=0,0821 \text{ л}\cdot\text{атм/град.}$)

2. Объясните, что означает термин «идеальный раствор». Какие факторы могут вести к отклонению от идеальности?

Покажите, как связано давление пара раствора, содержащего нелетучее вещество, с молекулярным весом вещества и понижением температуры замерзания. Какие допущения делаются в вашем выводе?

3. Укажите способ определения молекулярного веса а) углеводорода и б) углевода.

4. Объясните, что такое осмотическое давление и опишите метод его измерения.

Найдено, что водный раствор мочевины, содержащей 6 г на 100 см³, является изотоническим по отношению к раствору сахара, содержащему 50,5 г на 100 см³. Каков молекулярный вес сахара? (Атомные веса С=12; N=14; O=16.)

5. Расскажите о влиянии температуры на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде.

Растворимость соли равна 10,6 г/л при 20° С и 12,4 г/л при 25° С. Рассчитайте теплоту растворения. ($R=2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град.}$)

6. Опишите метод опытного определения понижения давления пара, обусловленного растворением нелетучего вещества в воде. Как можно непосредственно использовать полученный результат для определения молекулярного веса вещества?

7. Сформулируйте закон Рауля и покажите, как он объясняет: а) повышение температуры кипения разбавленного раствора и б) состав паровой фазы, находящейся в равновесии с бинарной жидкой смесью, подчиняющейся этому закону.

8. Дайте статистический вывод уравнения для свободной энергии бинарного раствора, допустив, что молекулы шарообразны, имеют одинаковые размеры и распределены хаотически. Покажите, как можно применить это уравнение к одному из следующих свойств раствора: а) общее давление, б) осмотическое давление, в) понижение точки замерзания.

9. Обсудите применение закона Рауля для описания свойств идеального раствора. Рассмотрите причины отклонений от закона Рауля.

10. Охарактеризуйте свойства и изложите термодинамическую теорию конденсированной жидкой системы, состоящей из двух полностью смешивающихся компонентов.

11. Что понимают под терминами «парциальное мольное количество» и «идеальный раствор» в применении к бинарным жидким смесям? Покажите, как отклонение от идеальности может повести к появлению частичной растворимости.

Покажите качественно с помощью диаграмм, как в результате изучения кривых «свободная энергия Гиббса — состав» для полностью смешивающихся пар жидкостей можно получить кривые «точка кипения — состав» с соответствующими кривыми для состава пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью.

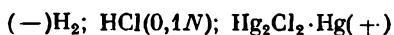
12. Объясните, что называют свободной энергией, теплотой и энтропией смешения двух жидкостей, и укажите, как их можно найти экспериментально. Как можно, пользуясь этими величинами, определить понятия а) идеального и б) регулярного раствора?

Скрытая теплота плавления нафталина равна 4540 кал/моль, а температура плавления +80° С. Допустив, что переохлажденный жидкий нафталин и бензол образуют идеальный раствор, рассчитайте растворимость (мольную долю) твердого нафталина в бензоле при 25° С. ($\ln 10=2,303$; $R=2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град.}$)

13. Определите понятие «парциальная мольная» величина и покажите, как можно найти парциальные мольные объемы компонентов бинарной смеси из измерений плотности.

Выведите выражение для осмотического давления концентрированного неидеального раствора.

При 298,1° К и 1 атм давления Н₂ э. д. с. цепи



равна 0,3990 *e*. Рассчитайте *e*. д. с. при 1000 *атм.* Для одного моля водорода при этой температуре

$$PV = RT (1 + 0,000537P + 3,5 \cdot 10^{-8}P^2),$$

где *P* — давление в атмосферах; объемами конденсированных фаз можно пренебречь ($RT/F = 0,0250$ *e*; $\ln 10 = 2,303$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II, Longmans, 1922.
2. Loeb M., Z. physikal. Chem., 2, 606, 1888.
3. Raoult, Z. physikal. Chem., 2, 352, 1888.
4. Zawidzki, Z. physikal. Chem., 35, 129, 1900.
5. Campbell F. H., Trans. Faraday Soc., 11, 91, 1915.
6. Bronsted Z. physikal. Chem., 55, 371, 1906.
7. Hardman R. T., Partington J. R., Trans. Chem. Soc., 99, 1769, 1911.
8. Arctowski, Z. anorg. Chem., 6, 404, 1894.
9. Frederick, Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1436, 1938.
10. Beckmann, Z. physikal. Chem., 22, 609, 1897.
11. Bury C. R., Jenkins H. O., Trans. Chem. Soc., 688, 1934.
12. Henry W., Phil. Trans., 29, 274, 1803.
13. Winkler, Z. physikal. Chem., 55, 350, 1906.
14. Glew D. N., Moelwyn-Hughes E. A., Discuss. Faraday Soc., No. 15, 1953.
15. Estreicher, Z. physikal. Chem., 31, 176, 1899.
16. Winkler, Z. physikal. Chem., 29, 274, 1906.
17. Lannung, J. Amer. Chem. Soc., 52, 67, 1930.
18. Valentiner, Z. Physik., 42, 253, 1927.
19. Just, Z. physikal. Chem., 37, 342, 1901.
20. Sander, Z. physikal. Chem., 78, 513, 1912.
21. Tolman, Principles of Statistical Mechanics, p. 595, Oxford, 1938.
22. Planck M., Z. physikal. Chem., 1, 577, 1887.
23. Van Laar, Z. physikal. Chem., 15, 457, 1894, и многочисленные другие статьи в этом же журнале до 1929. См. также Porter A. W., Trans. Faraday Soc., 16, 336, 1921.
24. Heitler, Ann. Physik., 80, 630, 1926.
25. Butler J. A. V., Thomson D. W., MacLennan W. H., Trans. Chem. Soc., 674, 1933.
26. Berkeley, Hartley E. G. J., Burton C. V., Phil. Trans., A218, 293, 1919.
27. Tammann, Z. Physik. Chem., 2, 436, 1888; Walker J., ibid., A218, 602, 1919.
28. Schmidt G. C., Z. physikal. Chem., 121, 221, 1926.
29. Dolezalek, Schulze A., Z. physikal. Chem., 83, 45, 1913.
- 29a. Scatchard, Wood, Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3206, 1939; Brown, Ewald, Aust. J. Res., A3, 306, 1950; Adcock, McGlashan, Proc. Roy. Soc., A226, 266, 1954.
30. Van Laar, Z. physikal. Chem., 64, 629, 1908.
31. Arrhenius, Z. physikal. Chem., 3, 115, 1889.
32. Van't Hoff, Z. physikal. Chem., 1, 481, 1887.
33. Adair, Proc. Soc., A126, 16, 1929; J. Amer. Chem. Soc., 51, 696, 1929.
34. Scatchard, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2315, 1946.
35. Brown I., Fock W., Australian J. Chem., 8, 361, 1955.
36. Hildebrand J. H., Solubility 2nd. ed., Reinhold, New York, 1936.
37. Pickering, Trans. Chem. Soc., 63, 998, 1893.

38. H a t s c h e k, The Viscosity of Liquids, Bell, London, 1928; B i n g h a m E. C., Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill, New York, 1922; F a u s t O., Z. physikal Chem., 79, 97, 1912; D u n s t a n, T h o l e, The Viscosity of Liquids, Longmans, London, 1914.
39. K e n d a l l J., M o n r o e K. P., J. Amer. Chem. Soc., 39, 1802, 1917.
40. H a r t l e y G. S., C r a n k J., Trans. Faraday Soc., 45, 801, 1949.
41. L a m m, J. Phys. Chem., 51, 1063, 1947.
42. H a r t l e y G. S., C r a n k J., Trans. Faraday Soc., 45, 801, 1949; L a n d s w o r t h L. G., Electrochemistry in Biology and Medicine, ed. by T. Shedlovsky, Wiley, New York, 1955.
- 42a. S c a t c h a r d, Trans. Faraday Soc., 33, 60, 1937.
- 42б. C h e e s m a n, W h i t a k e r, Proc. Roy. Soc., A212, 406, 1952.
- 42в. M i s s e n, M o e l w y n-H u g h e s, Trans. Faraday Soc., 53, 607, 1957.
- 42г. Z a c h a r i a s e n, J. Chem. Phys., 3, 158, 1935.
- 42д. S c a t c h a r d, R a y m o n d, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1278, 1938.
43. R u s h b r o o k e G. S., Proc. Roy. Soc., A166, 296, 1938; K i r k w o o d, J. Phys. Chem., 43, 97, 1939.
44. S c a t c h a r d G., W o o d S. E., M o c h e l J. M., J. Phys. Chem., 43, 119, 1939.
45. P o y n t i n g, Phil. Mag., 42, 298, 1896.
46. C a l l e n d a r, Proc. Roy. Soc., A80, 466, 1908.
47. M o r s e H. N., The Osmotic Pressure of Aqueous Solutions, Carnegie Institution, Washington, 1914.
48. W a s h b u r n, J. Amer. Chem. Soc., 32, 653, 1910.
49. F i n d l e y, Osmotic Pressure, Longmans, London, 1913.
50. B e r k e l e y, H a r t l e y, Phil. Trans., A206, 486, 1906.
51. Z. Elektrochem., 55, 518, 1951.
52. D o l e z a l e k, Z. physikal. Chem., 64, 727, 1908; 71, 191, 1910.
53. S c h u l z e, Z. physikal. Chem., 93, 370, 1919; 97, 389, 1921; 101, 94, 1922.
54. L o w r y, T r a i l l, Proc. Roy. Soc., A132, 398, 1931.
55. B r i e g l e b, K a m b e i t z, Z. physikal. Chem., 27B, 161, 1934.
56. P o r t e r C. W., Trans. Faraday Soc., 16, 336, 1921.
57. S a c k u r, Z. physikal. Chem., 70, 477, 1909; S t e r n, ibid., 81, 441, 1912.
58. A d a i r, Proc. Roy. Soc., A109, 292, 1925.
59. A d a i r, A d a i r, Proc. Roy. Soc., A190, 341, 1947.
- 59a. S c o t t R. L., The Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold, New York, 1951.
- 59б. P a r t i n g t o n, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. II, Longmans, London, 1951.
- 59в. P r i g o g i n e I., The Molecular Theory of Solutions, North Holland, Amsterdam, 1957.
- 59г. R o w l i n s o n J. S., Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths, London, 1959.
60. H u b b a r d J. C., Z. physikal. Chem., 74, 207, 1910.
61. Y o u n g S., Stoichiometry, p. 239, Longmans, London, 1918.
62. S c a t c h a r d, Chem. Rev., 44, 7, 1949.
- 62a. G u c k e r, Chem. Reviews, 13, 111, 1933.
63. G u c k e r F. T., G a g e F. W., M o s e r C. E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 2582, 1938.
64. Физические методы органической химии, под ред. Вайсбергера, т. I, М., Издательство 1950.
65. B e r k e l e y, B u r t o n, Phil. Trans., 218A, 295, 1919.
- 65a. Landolt-Börnstein's Tabellen.
66. E i n s t e i n, Ann. Physik, 19, 289, 1906.
67. M a r k H., Physikal Chemistry of High Polymeric Systems, Interscience Publishers Inc. New York, 1940.

68. Bell A. E., Magdin W. M., *Trans. Chem. Soc.*, **74**, 1947.
69. Staudinger, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 48, 1933; Johnson P., Alexander A. E., *Colloid Science*, Oxford, 1943; Frith E. M., Tuckett R. F., *Linear Polymers*, Longmans, 1951.
70. Гильдебранд Д. Г., *Растворимость неэлектролитов*, Ред. хим. литер. ГОНТИ НКТП, М., 1938.
71. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 324, 1931.
- 71a. Croll I. M., Scott R. L., *J. Phys. Chem.*, **62**, 954, 1958.
72. Hildebrand J. H., Scott R. L., Reinhold, New York, 1950.
73. Briegleb, Kambeitz, *Z. physikal. Chem.*, **B27**, 161, 1934; Moelwyn-Hughes, Sherman, *Trans. Chem. Soc.*, **101**, 1936.
74. Butler J. A. V., Ramchandani, *Trans. Chem. Soc.*, 952, 1935.
75. Льюис Дж., Рэндалл М., *Химическая термодинамика*, ОНТИ, 1936.
76. Moelwyn-Hughes, Missen, *J. Phys. Chem.*, **61**, 518, 1957.

ГЛАВА XVIII

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Молекулы газа под действием рентгеновских лучей диссоциируют на ионы, которые, однако, быстро рекомбинируют, образуя незаряженные молекулы. Поэтому в газообразном состоянии ионы в отсутствие ионизирующего излучения не устойчивы. При растворении в полярном растворителе вещества типа хлористого водорода, и в особенности кристаллические неорганические вещества, диссоциируют на вполне устойчивые ионы; именно об этих устойчивых ионах здесь и будет идти речь.

Наблюдаемые изменения свойств и тепловые явления, сопровождающие процесс растворения вещества в полярном растворителе, редко дают представление о глубине происходящих изменений. Действительно, при растворении в воде безводного сульфата меди он приобретает окраску, а при растворении хлористого аммония поглощается тепло, однако эти эффекты являются, скорее, исключениями. Более типичными оказываются электролиты типа хлористого натрия, при растворении которых не наблюдается изменения цвета и имеет место лишь очень малый тепловой эффект. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Растворимость хлористого натрия в воде [1], выраженная в молях соли на моль растворителя, передается уравнением

$$\lg(N_2/N_1) = -5,9985 + 1,761 \lg T + 204,7/T.$$

Пользуясь этим уравнением и применяя уравнение изохоры Вант-Гоффа, находим, что при допущении идеальности раствора процесс растворения при 298,1° К сопровождается увеличением теплосодержания, равным 105 кал. Найденное калориметрически значение ΔH равно 1020 кал, что намного меньше энергии решетки (гл. XIII).

Более существенное значение для понимания явлений растворения имеет сопровождающее процесс изменение объема. Когда один моль поваренной соли растворяется в воде с образованием насыщенного раствора при той же температуре, соответствующие объемы имеют следующие значения:



Происходящее уменьшение объема на 5,64 см³, которое, если бы оно относилось к чистой воде, потребовало бы давления в 893 атм и приращения энергии Гиббса, равного 1043 кал. Следовательно, имеет место уменьшение энтропии воды, составляющее около 3 кал/град в расчете на 1 моль растворенной соли. Изменения теплосодержания, свободной энергии и энтропии, сопровождающие растворение электролита, будут рассмотрены ниже.

Главным свойством растворов электролитов, отличающим такие растворы от чистых компонентов, является их способность проводить электрический ток. Исторически именно изучение этого явления положило начало созданию учения о растворах электролитов.

УДЕЛЬНАЯ И ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Электрическое сопротивление R однородного образца материала прямо пропорционально длине L проводника и обратно пропорционально площади его поперечного сечения Ω . Обозначая через r коэффициент пропорциональности, имеем

$$R = r \frac{L}{\Omega}.$$

Очевидно, что r равно сопротивлению куба с ребром, равным единице. Оно называется удельным сопротивлением, а обратную величину $\frac{1}{r} = \kappa$ называют удельной электропроводностью. Таким образом,

$$\kappa = \frac{1}{r} = \frac{1}{R} \frac{L}{\Omega}. \quad (1)$$

В то же время, согласно закону Ома,

$$R = \frac{V}{I}, \quad (2)$$

где V — напряжение и I — сила тока. Следовательно,

$$\kappa = \frac{I/\Omega}{V/I} =$$

$$= \frac{\text{Количество электричества, прошедшего через единицу площади поперечного сечения}}{\text{Падение потенциала на единице длины}} = \frac{i}{E}. \quad (3)$$

Таким образом, удельная электропроводность представляет собой количество электричества, проходящее через единицу площади поперечного сечения при градиенте потенциала, равном единице; иными словами, это отношение плотности тока i к напряженности поля E .

С физико-химической точки зрения большой интерес, чем удельная электропроводность раствора, представляет эквивалентная электропроводность растворенного вещества, определяемая соотношением

$$\Lambda = \kappa \varphi, \quad (4)$$

где φ — объем (см^3) раствора, содержащего 1 г-эке химически чистого вещества, а κ — опытная удельная электропроводность раствора за вычетом электропроводности чистого растворителя.

Обозначив через c концентрацию одно-одновалентного электролита, выраженную в грамм-молях на литр раствора, а через n его концентрацию в молекулах на кубический сантиметр раствора, имеем

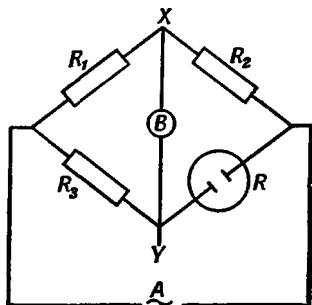
$$\Lambda = \kappa (1000/c) = \kappa N_0/n. \quad (5)$$

Электропроводность растворов почти всегда определяют путем измерения сопротивления в ячейке, включаемой в одно из плеч мостика Уитстона, как это показано на рис. 1. На этом рисунке A обозначает источник переменного тока; R — неизвестное сопротивление ячейки; R_1 , R_2 и R_3 — известные сопротивления и B — детектор. Сопротивление R_3 регулируют до тех пор, пока

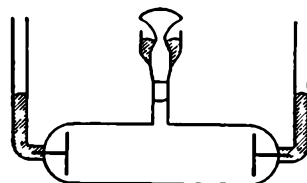
детектор не покажет отсутствие разности потенциалов между точками X и Y . В этом случае мост сбалансирован и отношение сопротивлений равно $R_1/R_2=R_3/R$, так что

$$R = R_2 \frac{R_3}{R_1}.$$

Источником переменного тока обычно служит ламповый генератор. Это связано с тем, что прохождение постоянного тока вызывало бы электролиз и в результате — изменение концентраций вблизи электродов. В качестве детектора обычно применяют катодный осциллограф. Далее, если мост, работающий на постоянном токе, может состоять из чисто омических сопротивлений, мост, работающий на переменном токе, должен быть сбалансирован как омически, так и реактивно. Следовательно, стандартные сопротивления должны иметь бифилярную намотку, и, кроме того, параллельно одному



Р и с. 1. Схема установки для измерения электропроводности с помощью мостика Уитстона.



Р и с. 2. Удобная форма ячейки для измерения электропроводности.

плечу моста обычно приходится включать переменный конденсатор для компенсации распределенной емкости. Для получения результатов высокой точности важно правильно заземлить мост. Так как, далее, электропроводность обычно изменяется с температурой приблизительно на 2% на градус, измерительная ячейка должна быть хорошо термостатирована.

На рис. 2 показан один из удобных типов ячейки для измерения электропроводности. Электроды в ней представляют собой диски из платины, платинированной для уменьшения поляризационного эффекта. Удельную электропроводность можно определить по уравнению (1), но практически поступают иначе. Поскольку не весь ток идет строго перпендикулярно к поверхности электродов, лучше сначала откалибровать ячейку по раствору с известной электропроводностью. В этом случае уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\kappa = \frac{C}{R}, \tag{6}$$

где C — постоянная ячейки: ее можно рассматривать как отношение расстояния между электродами к площади их эффективной поверхности.

ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чистая вода, как и чистый жидкий хлористый водород являются плохими проводниками электричества, но водные растворы соединений галогенов хорошо проводят ток. Как правило, эквивалентная электропроводность электролита Λ увеличивается с разведением и в конце концов достигает предельного значения Λ_∞ , характеризующего бесконечно разбавленный

раствор. Впрочем, при сравнении свойств различных электролитов удобнее использовать отношение Λ/Λ_{∞} , чем саму эквивалентную электропроводность. На рис. 3 это отношение для водных растворов хлористого лития и азотной кислоты представлено в виде функции концентрации растворенного вещества. Как видно, растворы LiCl и HNO_3 при концентрации 10 M обладают эквивалентной электропроводностью, равной приблизительно всего одной десятой предельного значения. Однако для растворов уксусной кислоты уже при молярности, равной $0,167$, эквивалентная электропроводность падает до 1% от предельного значения. На этом основании соединения, подобные азотной кислоте или хлористому литию, называются сильными электролитами, а соединения, аналогичные уксусной кислоте, — слабыми электролитами. Однако это различие лишь относительно и ни в коем случае не является характеристикой неорганических и органических веществ. Так, например, азотистая кислота оказывается слабой, а трихлоруксусная — сильной. Как экспериментаторами, так и теоретиками было уделено относительно мало внимания изучению электропроводности сильных электролитов. Тем не менее за последние 25 лет получено много данных об электропроводности растворов электролитов при концентрациях около одного миллимоля на литр, или $0,001\text{ M}$. Были установлены следующие три эмпирических закона, применимых к указанной области концентраций или к эквивалентной электропроводности, экстраполированной из этой области к нулевой концентрации.

1) *Закон квадратного корня (закон Кольрауша)*. Первоначально Кольрауш постулировал, что Λ линейно уменьшается в зависимости от кубического корня из концентрации c . Однако затем в свете собственных опытных данных он пересмотрел эту точку зрения. Он пришел к заключению, что для водных растворов при концентрациях, не превышающих $0,01\text{ M}$, правильным соотношением является

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - Ac^{1/2}, \quad (7)$$

где A — положительная константа, которая для веществ с многозарядными ионами больше, чем для электролитов, содержащих одновалентные ионы. В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные данные Кольрауша вместе с результатами позднейшей и более точной работы Шедловского, который предложил соотношение, лучше описывающее опытные данные:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c} + Bc(1 - \alpha\sqrt{c}). \quad (8)$$

Следует заметить, что это отношение дает то же самое предельное значение производной $d\Lambda/dc^{1/2}$. Как видно из табл. 1, постоянная A зависит от природы электролита и температуры. Для многих солей одноосновных карбоновых кислот при $298,1^\circ\text{ K}$ она имеет приблизительно постоянное значение, равное $91,54$ [2].

Закоу квадратного корня подчиняются также многочисленные электролиты в неводных растворителях [3]. Константы Λ_{∞} и A , определенные по методу наименьших квадратов из опытных значений проводимости раствора пикрата тетраэтиламмония в цианистом метиле при $298,1^\circ\text{ K}$ (табл. 2), равны соответственно $163,8$ и $372,8$. Уравнение Кольрауша хорошо выполняется до концентраций $2,5$ миллимоля на литр [4]. Закон иллюстрируется кривыми на рис. 4 для трех других солей в том же самом растворителе, а также данными, приведенными в табл. 3. Растворы хлористого диметиламмония и вообще солей, образующих несимметричные ионы в этом растворителе или в других органических средах [5], даже приблизительно не подчиняются закону.

2) *Закон Кольрауша; подвижности ионов при бесконечном разведении*. Закон квадратного корня позволяет удобно определять Λ_{∞} путем экстраполяции. Результаты, полученные Кольраушем и Мальтби [6], показывают,

Таблица 1

Эквивалентные электропроводности электролитов в водном растворе

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$$

$t, ^\circ\text{C}$	Растворенное вещество	Литературная ссылка	Λ_{∞}	A	A/Λ_{∞}
18	LiCl	6	98,89	74,22	0,750
	LiCl	86	98,4	72,4	0,736
	NaCl	6	108,87	74,59	0,685
	NaCl	86	108,5	74,7	0,688
	KCl	6	129,91	80,54	0,664
	KCl	86	129,4	79,4	0,614
	LiNO ₃	6	95,18	72,36	0,760
	LiNO ₃	86	95,1	71,7	0,754
	NaNO ₃	86	105,30	76,52	0,727
	KNO ₃	86	126,40	85,41	0,676
	KF	86	111,2	75,5	0,679
	KBr	86	131,4	79,9	0,608
	KJ	86	130,3	79,6	0,611
	KSCN	86	120,6	77,4	0,642
Mg(OOC) ₂	87	111,0	1670	15,04	
25	HCl	86	426,04	156,70	0,368
	LiCl	86	115,00	85,89	0,747
	NaCl	86	126,53	88,53	0,700
	KCl	86	149,82	93,85	0,626
	KNO ₃	86	144,92	92,75	0,640
	AgNO ₃	86	133,32	90,06	0,675

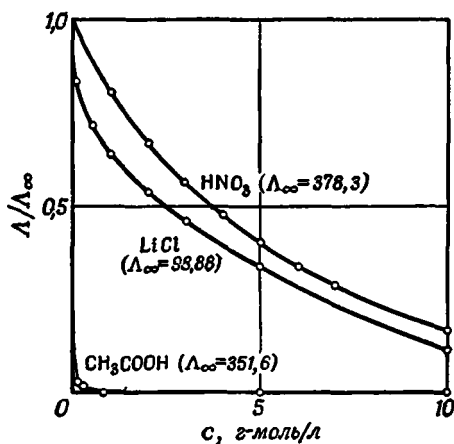


Рис. 3. Зависимость относительной эквивалентной электропроводности от концентрации растворов азотной кислоты, хлористого лития и уксусной кислоты в воде при $298,0^\circ\text{K}$.

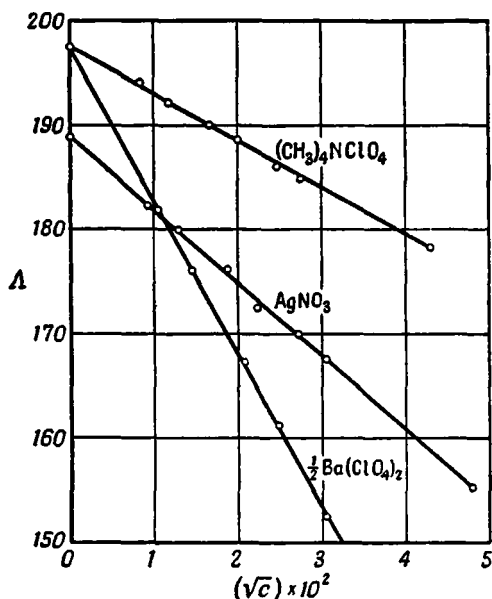


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности от \sqrt{c} для растворов перхлората тетраметиламмония, нитрата серебра и перхлората бария в цианистом метиле при $293,1^\circ\text{K}$ (по Вальдену и Бирру).

Таблица 2
 Эквивалентная электропроводность растворов
 пикрата тетраэтиламмония в циниастом метиле
 при 298,1° K
 $\Lambda = 163,8 - 372,8c/2$

Разведение $V, \text{ л/моль}$	$\Lambda, \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ в-экв}^{-1}$		Разность
	по данным наблюдений	вычисленные значения	
43 066	162,1	162,0	+0,1
28 496	161,6	161,6	0,0
22 647	161,3	161,3	0,0
14 800	160,7	160,7	0,0
13 353	160,5	160,6	-0,1
11 021	160,3	160,3	0,0
10 472	160,1	160,2	-0,1
7 706	159,7	159,6	+0,1
6 777	159,5	159,3	+0,2
5 439	158,7	158,7	0,0
4 165	158,2	158,0	+0,2
3 395	157,4	157,4	0,0
2 722	156,6	156,7	-0,1
2 307	156,2	156,1	+0,1
1 850	155,1	155,1	0,0
1 555	154,3	154,3	0,0
1 246	153,3	153,2	+0,1
1 003	152,0	152,0	0,0
505,3	147,6	147,4	+0,2
405,5	145,0	145,3	-0,3

Таблица 3
 Константы уравнения $\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \sqrt{c}$ для солей, растворенных
 в циниастом метиле
 (по данным Вальдена и Бирра)

Соль	$t, ^\circ\text{C}$	Λ_{∞}	A (опытные данные)	A/Λ_{∞}	A (вычисленные значения)
KJ	25	187,0	430	2,30	368
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$	25	187,1	390	2,08	368
AgNO_3	25	188,8	680	3,60	369
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NNO}_3$	25	190,0	500	2,63	370
AgClO_4	25	189,2	560	2,96	369
$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	25	197,5	1500	7,60	880
$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	25	197,5	450	2,28	376
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$	25	190,6	460	2,41	371
LiPic*	25	137,0	1680	12,2	331
NaPic	25	147,5	700	4,70	339
KPic	25	163,7	620	3,80	351
AgPic	25	162,5	340	2,09	350
$(\text{CH}_3)_4\text{NPic}$	25	170,5	350	2,05	356
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPic}$	0	127,0	300	2,36	280
	25	163,8	372,8	2,27	351
	50	203,6	450	2,21	466
$(\text{C}_2\text{H}_7)_4\text{NPic}$	25	145,9	280	1,92	337
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}_2\text{NPic}$	25	176,6	1150	6,50	360
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{NPic}$	25	172,6	930	5,39	359
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HNPic}$	25	164,7	870	5,27	351

* Pic—обозначение пикрат-иона $2,4,6-(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$.

что разность между значениями Λ_{∞} для хлорида и нитрата какого-либо металла равна $3,60 \pm 0,11$ и что разность значений Λ_{∞} для калийной и натриевой солей какой-либо кислоты составляет $21,07 \pm 0,03$. Такого рода данные (табл. 4) можно лучше всего понять, если допустить, что эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении складывается из двух составляющих, независимых для каждого из ионов:

$$\Lambda_{\infty} = U + V. \quad (9)$$

Специальными опытами, которые описаны ниже, можно определить, какую долю общего тока переносит каждый из ионов. Так, Кольрауш и Мальтби нашли, что для иона калия эта доля в водном растворе хлористого калия равна 0,497; иными словами, $U/(U + V)$ составляет в этом примере 0,497. Таким образом, независимые эквивалентные электропроводности ионов получают значения 33,47 (Li^+), 43,52 (Na^+),

Таблица 4

Эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении некоторых солей в воде при $298,1^{\circ}\text{K}$
(по данным Кольрауша и Мальтби)

LiCl	NaCl	KCl
98,89 (98,84)	108,87 (108,89)	129,91 (129,95)
LiNO_3	NaNO_3	KNO_3
95,18 (95,24)	105,30 (105,29)	126,40 (126,35)

Таблица 5

Эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении пикрата тетраэтиламмония в различных растворителях и при разных температурах

Растворитель	$t,^{\circ}\text{C}$	$\Lambda_{\infty},$ $\text{ом}^{-1}\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{экс}^{-1}$	$\eta \times 10^3,$ $\text{г}\cdot\text{см}^{-1}\text{сек}^{-1}$	$\eta \Lambda_{\infty}$
H_2O	0	31,2	17,96	0,560
	18	53,3	10,56	0,563
	100	197	2,84	0,560
CH_3CN	0	127,0	4,4265	0,562
	25	163,8	3,4376	0,563
	50	203,6	2,7535	0,561
CH_3OH	0	72,5	7,92	0,574
	25	102,9	5,46	0,562
	56	153,4	3,71	0,569
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	32,0	17,73	0,567
	25	51,5	10,96	0,565
	56	88,7	6,355	0,564
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0	141,4	3,962	0,560
	25	177,5	3,158	0,561
	50	218,6	2,559	0,559
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0	49,4	11,328	0,560
	25	71,3	7,853	0,560
	50	95,2	5,844	0,556
Среднее значение				0,563

64,58 (K^+), 65,37 (Cl^-) и 61,77 (NO_3^-). В табл. 4 в скобках приведены значения Λ_∞ , вычисленные на основе правила аддитивности; они согласуются с опытными величинами с точностью до 0,04%.

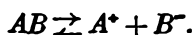
3) *Зависимость эквивалентной электропроводности от вязкости растворителя (правило Вальдена)*. Очевидно, что электропроводность раствора определяется как природой растворенного вещества, так и природой растворителя. Частичное разделение этих двух эффектов вытекает из наблюдения [7], согласно которому Λ_∞ для данного вещества, растворенного в различных растворителях, пропорционально текучести растворителя, т. е. обратно пропорционально его вязкости η :

$$\eta\Lambda_\infty = \text{const.} \quad (10)$$

В это соотношение входит постоянная, характерная для данного вещества. Правило Вальдена лучше всего выполняется в случае электролитов, содержащих большие симметричные ионы. В табл. 5 оно иллюстрируется экспериментальными значениями [8] эквивалентной электропроводности растворов пикрата тетраэтиламмония в воде, цианистом метиле, низших алифатических спиртах, ацетоне и дихлорэтаноле. Комбинируя закон независимых подвижностей Кольрауша с правилом Вальдена, находим $\eta U = 0,296$ для иона тетраэтиламмония и $\eta V = 0,267$ для пикрат-иона во всех растворителях и при всех температурах. Правило Вальдена неприменимо в случае малых ионов, таких, как NH_4^+ , и элементарных ионов.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ АРРЕНИУСА

Для объяснения способности водных растворов кислот, оснований и солей проводить электрический ток Аррениус высказал предположение, что в растворах происходит частичная диссоциация молекул растворенных веществ на положительно заряженные частицы (катионы) и отрицательно заряженные частицы (анионы). Диссоциация является обратимой реакцией. В случае одно-одновалентного электролита ее можно описать уравнением



Так как раствор электрически нейтрален, количества электричества, которые несут положительные и отрицательные ионы, должны быть равны. Электропроводность определяется концентрацией, зарядом и скоростью движения ионов обоих типов. Доля α диссоциированного вещества увеличивается с разведением, пока при бесконечном разведении не достигается предельное значение, равное единице, т. е. пока не достигается полная диссоциация.

Для количественного применения теории Аррениуса рассмотрим раствор, содержащий в 1 см^3 n молекул одно-одновалентного электролита, например уксусной кислоты, гидроокиси аммония или азотнокислого серебра. Если степень диссоциации обозначить буквой α , то концентрация катионов равна $n_+ = n\alpha$. Концентрация анионов n_- также равна $n\alpha$. Пусть скорость движения катиона под действием внешнего поля напряженностью E составляет $u \text{ см/сек}$, а скорость аниона, измеренная в том же самом направлении, равна $-v$. Каждый катион несет заряд $+e$, равный заряду протона, а каждый анион — заряд электрона $-e$. Полное количество электричества, переносимое в секунду через плоскую поверхность площадью Ω , расположенную перпендикулярно направлению тока, очевидно, составит

$$\begin{aligned} I &= \Omega n_+ u e + \Omega n_- (-v) (-e) = \\ &= \Omega n e (u + v) \alpha. \end{aligned}$$

Плотность тока, т. е. количество электричества, переносимое в секунду через единицу площади, равняется

$$i = \frac{I}{\Omega} = n\varepsilon(u + v)\alpha. \quad (11)$$

Чтобы не впасть в противоречие с законом Ома, необходимо принять, что скорости движения катиона и аниона пропорциональны напряженности поля E :

$$u = u^0 E \quad \text{и} \quad v = v^0 E. \quad (12)$$

Здесь u^0 и v^0 обозначают абсолютные скорости движения ионов или их скорости при напряженности поля, равной единице. Следовательно, уравнение для удельной электропроводности принимает вид

$$\kappa = n\varepsilon(u^0 + v^0)\alpha. \quad (13)$$

Концентрация n , выраженная в молекулах на кубический сантиметр, связана с концентрацией c в молях на литр следующим соотношением:

$$n = \frac{N_0 c}{1000} = \frac{N_0}{1000 V}. \quad (14)$$

Здесь N_0 — число Авогадро и V — разведение, т. е. объем раствора в литрах, содержащий один грамм-эквивалент электролита. Отсюда

$$\kappa = \frac{N_0 \varepsilon (u^0 + v^0) \alpha}{1000 V}. \quad (15)$$

Но по уравнению (5) эквивалентная электропроводность $\Lambda = 1000 V \kappa$. Кроме того, $N_0 \varepsilon$ представляет собой число Фарадея F . Отсюда

$$\Lambda = F(u^0 + v^0)\alpha. \quad (16)$$

Обозначим через Λ_∞ эквивалентную электропроводность, когда α достигает единицы:

$$\Lambda_\infty = F(u^0 + v^0). \quad (17)$$

Таким образом, степень диссоциации можно выразить соотношением

$$\alpha = \frac{\Lambda V}{\Lambda_\infty}, \quad (18)$$

которое называется уравнением Аррениуса [9]. Независимость ионных составляющих полной электропроводности является неотъемлемой частью этой теории, а закон Кольрауша, очевидно, совместим с условиями

$$u^0 = U/F$$

$$v^0 = V/F. \quad (19)$$

Однако теория Аррениуса не приводит к закону квадратного корня, выведенному Кольраушем.

Рассмотрим теперь некоторые следствия из теории Аррениуса, а также экспериментальные работы, послужившие для ее обоснования.

МНОЖИТЕЛЬ ВАНТ-ГОФФА i ; ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ БЬЕРРУМА g

Было установлено, что осмотическое давление, относительное понижение давления пара растворителя, понижение точки плавления и повышение точки кипения для растворов электролитов имеют бóльшие значения, чем для экви-

молярных растворов неэлектролитов. Все эти величины зависят в первую очередь от числа частиц растворенного вещества в единице объема раствора, и поэтому, как указал Вант-Гофф [10], их повышенные значения для растворов электролитов следует объяснить увеличением числа частиц в результате диссоциации растворенного вещества на ионы. Он определил множитель i с помощью следующих соотношений:

$$i = \frac{\text{Опытное осмотическое давление}}{\text{Идеальное осмотическое давление, вычисленное по закону Вант-Гоффа}} = \frac{\text{Опытное понижение давления пара растворителя}}{\text{Идеальное понижение, вычисленное по закону Рауля}} = \frac{\text{Фактическое число частиц растворенного вещества в единице объема раствора}}{\text{Идеальная концентрация растворенного вещества в отсутствие диссоциации}}$$

Численное совпадение найденных на опыте значений i , полученных по первым двум уравнениям, является прочным обоснованием теоретического вывода, содержащегося в третьем уравнении. Если одна молекула электролита образует при диссоциации ν ионов, множитель i равняется

$$i = \frac{c(1-\alpha) + \nu c\alpha}{c} = 1 + (\nu - 1)\alpha. \quad (20)$$

Значения i , полученные из электропроводностей, согласуются с полученными на основе данных об осмотических давлениях и связанных с ними величинах. Поскольку предельное значение α при бесконечном разведении равно единице, предельная величина множителя Вант-Гоффа всегда является целым числом. Например, он равен двум для водных растворов хлористого натрия и сернокислой меди, трем для водных же растворов хлористого бария и сернокислого натрия и т. д.

К множителю Вант-Гоффа i близок по смыслу осмотический коэффициент Бьеррума g . Он следующим образом определяется через осмотическое давление Π и максимальную концентрацию ионов νn , соответствующую концентрации растворенного вещества n молекул в 1 см³:

$$\Pi = g\nu n k T. \quad (21)$$

Легко видеть, что бьеррумовский коэффициент g является отношением опытного осмотического давления к такому давлению, которое имело бы место при полной диссоциации в случае, если бы осмотические давления различных ионов не зависели друг от друга.

Оба коэффициента связаны следующим соотношением:

$$i = \nu g. \quad (22)$$

Таблица 6

Коэффициент Вант-Гоффа i и степень диссоциации α в водных растворах $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

$c \times 10^3, M$	$-\Delta T \times 10^3$		i	α
	по данным наблюдений	вычисленные значения		
0	—	0	(4,00)	(1,00)
2	14	3,71	3,78	0,93
5	33	9,27	3,56	0,85
10	62	18,54	3,35	0,78
20	117	37,08	3,15	0,72
40	222	74,16	2,99	0,66

Понижение точки замерзания измеряется легче, чем осмотическое давление, а поэтому как i , так и g обычно находят криоскопическим путем. Табл. 6 содержит некоторые опытные данные, полученные интерполированием до целочисленных значений концентраций азотнокислого лантана в водном растворе [11]. Криоскопическая постоянная, использованная при расчете понижения точки замерзания (третий столбец), равна $1,854^\circ$. Степень диссоциации получена по уравнению Вант-Гоффа

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1}, \quad (20)$$

где v равно 4 (только в данном случае).

ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

Если диссоциация растворенного вещества и рекомбинация ионов образимы, то к ним применимы законы химического равновесия [12]. Оствальд рассматривал растворы, в которых каждое из растворенных веществ подчиняется идеальным осмотическим законам и для каждого из которых, следовательно, можно написать

$$\mu = \mu^0 + kT \ln c, \quad (23)$$

где μ — химический потенциал растворенного вещества при концентрации c молей на литр, а μ^0 — химический потенциал при $c = 1$, зависящий от температуры и давления, но не от состава раствора.

В случае одно-одновалентного электролита AB , диссоциирующего по уравнению $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, условие равновесия имеет вид

$$\mu_{AB} = \mu_{A^+} + \mu_{B^-}. \quad (24)$$

Подставляя выражение (23) для μ , получим закон действия масс

$$\frac{c_{A^+} c_{B^-}}{c_{AB}} = e^{-(\mu_{A^+}^0 + \mu_{B^-}^0 - \mu_{AB}^0)/RT} = K(P, T). \quad (25)$$

В этом уравнении c — равновесная концентрация. Так как c_{AB} равно $c(1-\alpha)$, где c — общая концентрация растворенного вещества, а $c_{A^+} = c_{B^-} = c\alpha$, то при постоянных температуре и давлении

$$K = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (26)$$

После замены α на отношение эквивалентных электропроводностей по Аррениусу (уравнение [18]) получим

$$K = \frac{c\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_v)}. \quad (27)$$

Это уравнение представляет собой закон разведения Оствальда. Так как закон действия масс выражался здесь через концентрации, то можно ожидать наиболее точного выполнения уравнения (27) при высоких разведениях, когда, к сожалению, точное определение величины α затруднено. Следовательно, определение эквивалентной электропроводности целесообразно [13] провести в некотором интервале концентраций и проанализировать результаты таким методом, который позволил бы независимо найти как Λ_∞ , так и K . Преобразовав соотношение (27), получим линейное уравнение

$$c\Lambda_v = -K\Lambda_\infty + \frac{K\Lambda_\infty^2}{\Lambda_v}. \quad (27)$$

Если отложить $c\Lambda_v$ как функцию от $1/\Lambda_v$, то пересечение прямой с осью ординат даст $-K\Lambda_\infty$, а ее наклон будет равен $K\Lambda_\infty^2$. Отсюда можно просто определить Λ_∞ и K . Применим описанный метод Крауса к достаточно точным результатам [14], полученным для уксусной кислоты в водном растворе при $298,1^\circ\text{K}$. Экспериментальные результаты приведены в первом и втором столбцах табл. 7 и изображены графически на рис. 5. Как видно из графика,

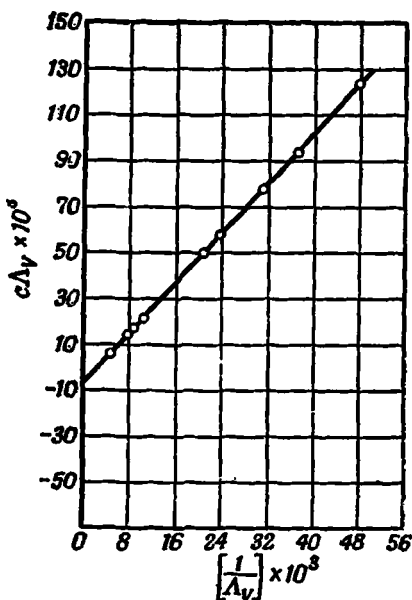


Рис. 5. Определение константы диссоциации уксусной кислоты в водном растворе при $298,1^\circ\text{K}$ по результатам измерений электропроводности.

Используя полученное графическим методом значение Λ_∞ , можно определить как степень, так и константу диссоциации при различных разведениях. Результаты приведены в третьем и четвертом столбцах табл. 7. Заметим, что при возрастании концентрации более чем в 200 раз и уменьшении α в 10 раз K остается практически постоянной. Среднее значение константы равно $1,772 \cdot 10^{-5}$ и имеет слабую тенденцию к росту. Независимое электрометрическое определение [15] приводит к величине $1,754 \cdot 10^{-5}$.

Из рис. 3 можно видеть, что, начиная с бесконечно разбавленных растворов, эквивалентная электропроводность уксусной кислоты уменьшается с ростом концентрации значительно быстрее эквивалентной электропроводности азотной кислоты. В данной области концентраций закон разведения применим к водным растворам уксусной кислоты лучше, чем к водным растворам азотной кислоты. Эти факты подчеркивают очевидное различие между слабыми и сильными электролитами. В связи с этим возник вопрос о том, выполняется ли закон действия масс для растворов сильных электролитов и существуют ли вообще недиссоциированные молекулы в водных растворах веществ, подобных азотной кислоте.

Богдан [16] в своих опытах пользовался водой, которая при 18°C имела удельную электропроводность в пределах от $1,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$; он нашел, что закон действия масс применим к азотной и соляной кислотам,

Таблица 7

Определение константы диссоциации уксусной кислоты в водном растворе при $298,1^\circ\text{K}$ по данным измерений электропроводности ($\Lambda_\infty = 391,6$)

$c \times 10^5, \text{M}$	Λ_v	Процент диссоциации $\frac{100\alpha = 100c\Lambda_v/\Lambda_\infty}{}$	$K \times 10^5$ г-моль/л
2,80	210,32	53,69	1,744
11,135	127,71	32,60	1,756
15,32	112,02	28,60	1,755
21,84	96,47	24,63	1,799
102,83	48,13	12,28	1,770
136,34	42,215	10,77	1,774
241,40	32,21	8,22	1,778
334,065	37,19	6,94	1,782
591,15	20,96	5,35	1,788

линейная зависимость $c\Lambda_v$ от $1/\Lambda_v$ выполняется удовлетворительно. Отсюда можно найти, что $K\Lambda_\infty = 7,00 \cdot 10^{-3}$ и $K\Lambda_\infty^2 = 2,74$. Следовательно, $\Lambda_\infty = 391,6$ и $K = 1,787 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л. Эта величина хорошо согласуется с первоначальными данными Оствальда.

когда общая концентрация их не превышает 0,012 моль/л. Константа диссоциации обеих кислот оказалась равной $0,85 \pm 0,13$ моль/л, что соответствует степени диссоциации α в 0,99 при концентрации кислот 0,01 моль/л. Кольрауш [17] отметил, что найденные Богданом значения эквивалентной электропроводности для HCl и HNO₃ более точно описываются уравнениями $\Lambda = 371,7 - 61c^{1/2}$ и $\Lambda = 369,0 - 64c^{1/2}$ соответственно, чем уравнением Оствальда с $K = 0,85$; на этом основании Кольрауш высказал сомнения в широкую применимость вывода Богдана. Далее Кольрауш подверг сомнению надежность данных Богдана, полученных при работе с водными растворами, так как вода обладает заметной собственной электропроводностью.

Паркер [18], работая с водой, имевшей удельную электропроводность, близкую к $0,1 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹, пришел к выводу, что закон разведения Оствальда применим к растворам соляной кислоты, если концентрация последней не превышает 0,5 мМ (табл. 8). Даже при наличии этих точных данных вопрос остается нерешенным ввиду резкой зависимости K от принимаемых значений Λ_{∞} . Определение Λ_{∞} по закону квадратного корня (Кольрауша) при наличии недиссоциированного растворенного вещества становится уже невозможным. Вывод закона Оствальда не точен [уравнение (25)], так как в нем ионы рассматриваются как нейтральные частицы и совершенно не учитываются их электрические свойства. В дальнейшем будет показано,

Таблица 8
Применение закона разведения Оствальда к водным растворам соляной кислоты, водноватой кислоты (Паркер) и монохлоруксусной кислоты (Мак-Иннес) при 298,1° К

$c \times 10^5, M$	$\Lambda, \text{см}^2/\text{ом} \cdot \text{моль}$	α	$K \cdot 10^2, \text{г} \cdot \text{моль}/\text{л}$
HCl			
0	425,69	1,00000	—
5	425,489	0,99953	10,5
10	425,286	0,99905	10,5
20	424,883	0,99810	10,5
50	423,683	0,99528	10,51
80	422,600	0,99274	10,85
100	421,997	0,99132	11,31
300	418,540	0,98321	17,26
HNO ₃			
0	389,55	1,00000	—
5	389,279	0,99929	7,17
10	389,008	0,99859	7,17
20	388,470	0,99721	7,17
50	386,879	0,99314	7,19
80	385,380	0,98928	7,31
100	384,480	0,98698	7,48
300	377,052	0,96792	8,76
500	371,366	0,95332	9,74
1 000	360,184	0,92462	11,34
10 000	278,73	0,71552	18,00
50 000	191,7	0,4921	23,84
CH ₂ ClCOOH			
0	389,5	—	—
11,010	362,10	—	0,1353
30,271	328,92	—	0,1388
58,987	295,58	—	0,1409
132,31	246,15	—	0,1436
282,11	197,14	—	0,1463
381,24	177,98	—	0,1466
746,20	139,85	—	0,1501
1 404,3	109,00	—	0,1527
2 017,9	93,83	—	0,1543

что по этим причинам теоретически можно ожидать роста константы диссоциации с увеличением концентрации даже для разбавленных растворов, как это имеет место в действительности для растворов HCl, HNO₃ и CH₂ClCOOH [19]. Таким образом, данные современной кондуктометрии подтверждают мнение, согласно которому недиссоциированные молекулы существуют в растворах как сильных, так и слабых электролитов. В случае азотной кислоты этот вывод

подкрепляется спектроскопическими данными [20]; по наблюдениям, спектр комбинационного рассеяния содержит не только линии 638, 685 и 1046 см^{-1} , относящиеся к нитрат-иону, но и линии 957, 1110 и 1299 см^{-1} , характерные для молекулы азотной кислоты.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ

Химический потенциал любого растворенного вещества можно, как указывалось ранее, представить в следующем виде:

$$\mu = \mu^0 + kT \ln a, \quad (\text{XVII}, 130)$$

где a — определяемая опытным путем величина, называемая активностью; она выбирается таким образом, чтобы было справедливо приведенное уравнение для химического потенциала. В этом случае вместо константы диссоциации Оствальда для равновесия $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ можно написать выражение

$$K(T, P) = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}, \quad (28)$$

где K зависит только от T и P . Активность любого растворенного вещества можно выразить в виде произведения моляльности m на коэффициент активности γ , так что

$$K = \frac{m_{A^+} m_{B^-}}{m_{AB}} \frac{\gamma_{A^+} \gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}}. \quad (29)$$

В растворах электролитов с концентрацией ниже одномоляльной коэффициент активности недиссоциированных молекул часто принимают равным единице: $\gamma_{AB} = 1$. Тогда, определяя средний коэффициент активности ионов γ из выражения

$$\gamma^2 = \gamma_{A^+} \gamma_{B^-} \quad (30)$$

и учитывая, что $m_{A^+} = m_{B^-} = m\alpha$ и $m_{AB} = m(1 - \alpha)$, получим

$$K = \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha} \gamma^2. \quad (31)$$

Степень диссоциации α более точно можно определить по соотношению

$$\alpha = \frac{\Delta v}{U + V}. \quad (32)$$

Таблица 9

Первая константа диссоциации H_2SO_3 в воде при 298,1° K

m (грамм-молей SO_2 на 1000 г H_2O)	$(U+V)$	Δv	α	γ	$K \times 10^2$
0,0271	385,3	201,9	0,524	0,891	1,24
0,0854	381,1	138,3	0,363	0,855	1,29
0,1663	377,7	107,6	0,285	0,834	1,31
0,2873	374,4	86,1	0,230	0,816	1,32
0,5014	370,7	68,2	0,184	0,800	1,33
0,7643	368,1	56,5	0,1535	0,789	1,32
1,0273	366,4	49,1	0,1340	0,783	1,30
1,290	364,7	43,9	0,1204	0,778	1,29
1,496	355,9	40,6	0,1115	0,776	1,26
Среднее значение					1,30

Оно отличается от уравнения Аррениуса (18) тем, что подвижности ионов U и V относятся в этом случае к раствору с разведением v , а не к бесконечно разбавленному раствору. Для разбавленных растворов одно-одновалентных электролитов средний коэффициент активности ионов, как это будет показано в дальнейшем, можно определить теоретически. В табл. 9 приведены значения K , полученные для первой константы диссоциации раствора сернистой кислоты в воде [21]. Из таблицы видно, что при сделанных допущениях K становится постоянным, причем отклонения от среднего значения составляют около 5% в широком интервале моляльностей. В табл. 10* приведены константы диссоциации других электролитов в воде, а также данные, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

Таблица 10

Константы диссоциации в водном растворе
при 298,1° К и давлении в 1 атм

Электролит	K , г-моль/л	ΔH , кал/г-моль	$-\Delta C_p$, кал/г-моль·град
H ₂ O	$1,81 \cdot 10^{-16}$	+13 465	42,7
<i>d</i> -Глюкоза	$5,10 \cdot 10^{-13}$	+8 100	40
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	+10 100	79(?)
C ₆ H ₅ OH	$1,09 \cdot 10^{-10}$	+6 015	43,5
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ OH	$5,30 \cdot 10^{-9}$	+4 980	48
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ OH	$6,75 \cdot 10^{-8}$	+4 850	21
H ₂ CO ₃ (первая)	$4,31 \cdot 10^{-7}$	+2 075	82
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	-13	41
CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	-112	34
<i>m</i> -C ₂ H ₅ COOH	$1,34 \cdot 10^{-4}$	-168	38
<i>n</i> -C ₂ H ₅ COOH	$1,52 \cdot 10^{-4}$	-691	46
NH ₄ OH	$1,81 \cdot 10^{-5}$	+790	52,5
J ₂	$1,84 \cdot 10^{-5}$	-1 965	—
NH ₂ CH ₂ COOH (основание)	$6,04 \cdot 10^{-5}$	+2 765	22
HOCH ₂ COOH	$1,48 \cdot 10^{-4}$	+210	39
ClCH ₂ COOH	$1,38 \cdot 10^{-3}$	-1 170	35
NH ₂ CH ₂ COOH (кислота)	$4,47 \cdot 10^{-3}$	+1 160	31
C ₆ H ₅ COOH	$6,52 \cdot 10^{-5}$	+180	42
<i>m</i> -JC ₆ H ₄ COOH	$1,60 \cdot 10^{-4}$	+2 670	36
<i>o</i> -JC ₆ H ₄ COOH	$1,40 \cdot 10^{-3}$	-2 670	23
H ₃ PO ₄ (первая)	$7,52 \cdot 10^{-3}$	-1 765	43
H ₂ SO ₃ (первая)	$1,30 \cdot 10^{-2}$	-3 860	—
HCl	$1,05 \cdot 10^{-1}$	—	—
Среднее значение			40

АБСОЛЮТНЫЕ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗВЕДЕНИИ

Выше было показано, что подвижности и абсолютные скорости движения ионов при бесконечном разведении связаны соотношениями

$$u^0 = U/F$$

* Ссылки на оригинальную литературу см. в работе [22].

и

$$v^0 = V/F. \quad (19)$$

Величины U и V обычно выражаются в единицах $\text{ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г-эке}$. Используя для электропроводности эти единицы и выражая постоянную Фарадея в кулонах, получим скорости движения ионов при электрическом поле 1 в/см . Абсолютная скорость ионов определяется как скорость (в см/сек) движения ионов в поле, имеющем потенциал в 1 эл. ст. ед. Так как электростатическая единица потенциала равна 300 в , то

$$u^0 = \frac{U}{96\,540} \cdot 300 = 3,108 \cdot 10^{-3}U,$$

$$v^0 = 3,108 \cdot 10^{-3}V. \quad (33)$$

В табл. 11 (в третьем и седьмом столбцах) приведены определенные подобным образом абсолютные скорости одно- и двухвалентных катионов и анио-

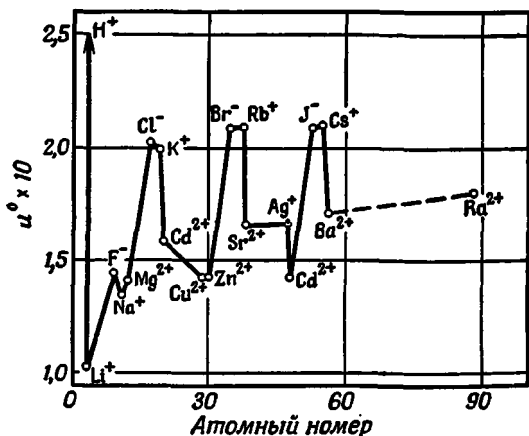
Таблица 11

Подвижности ионов при бесконечном разведении, абсолютные скорости движения ионов и радиусы ионов по Стоксу (в водных растворах при $291,1^\circ \text{ К}$; U и V в $\text{ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г-эке}$, u^0 и v^0 в $\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$ на 1 эл. ст. ед., r в Å)

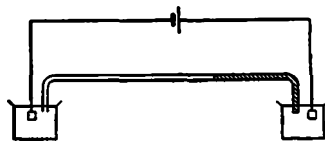
Катион	U	$u^0 \times 10$	r_+	Анион	V	$v^0 \times 10$	r_-
H^+	316,6	9,61	0,253	OH^-	176,6	5,49	0,443
Li^+	33,3	1,03	2,36	F^-	46,7	1,45	1,675
Na^+	43,4	1,35	1,80	Cl^-	65,4	2,03	1,20
K^+	64,4	2,00	1,21	Br^-	67,4	2,09	1,16
Rb^+	67,5	2,095	1,16	I^-	67,4	2,09	1,16
Cs^+	67,7	2,10	1,155	CNS^-	56,6	1,76	1,38
Cu^{2+}	45,9	1,43	1,70	NO_3^-	61,7	1,915	1,27
Ag^+	53,8	1,67	1,455	ClO_3^-	55,0	1,71	1,42
Mg^{2+}	45,5	1,41	1,725	BrO_3^-	47,9	1,49	1,63
Ca^{2+}	51,3	1,59	1,53	JO_3^-	34,0	1,06	1,82
Cr^{2+}	53,5	1,66	1,465	ClO_2^-	56	1,74	1,395
Ba^{2+}	55,1	1,71	1,42	SO_3^{2-}	68	2,12	1,15
Ra^{2+}	58	1,80	1,35	CrO_4^{2-}	72	2,25	1,08
Zn^{2+}	46	1,43	1,70	HCOO^-	47,0	1,46	1,665
Cd^{2+}	46	1,43	1,70	CH_3COO^-	35,0	1,09	2,25
NH_4^+	64	1,99	1,225	$(\text{COO})_2^{2-}$	63	1,96	1,24
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$	28,1	0,87	2,79	$2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$	25,4	0,79	3,08

нов в воде при $291,1^\circ \text{ К}$. Подвижности ионов (второй и шестой столбцы) взяты частично из таблиц Ландольта и Бернштейна, а частично из обзора Дэвиса [23]. Как видно из табл. 11, наибольшими подвижностями обладают водородный и гидроксильный ионы, т. е. ионы, образующиеся из молекул растворителя. Перенос электричества в чистой воде может, следовательно, повлечь за собой ряд актов диссоциации и рекомбинации, как это было постулировано Гротгусом для электропроводности растворов. Подвижность элементарных ионов изменяется периодически с возрастанием атомного веса (рис. 6). Подвижность ионов I, II и VII групп периодической системы растет в каждой группе с ростом атомных весов элементов. Подвижность комплексных ионов, таких, как хлораты, броматы и йодаты, а также анионов нормальных жирных кислот закономерно уменьшается с увеличением ионного веса.

Скорость движения ионов в растворе можно измерить и непосредственно [24] при помощи очень несложной установки, изображенной на рис. 7. В этой установке горизонтальная трубка наполняется водным гелем желатины, содержащим небольшое количество хлористого натрия и фенолфталеина, окрашенного щелочью в красный цвет. При наложении внешнего поля движение водородных ионов вдоль трубки можно визуалью наблюдать по обесцвечиванию раствора. По скорости передвижения



Р и с. 6. Абсолютные скорости элементарных ионов в воде при 291,1° К.



Р и с. 7. Прибор Лоджа для определения скорости движения ионов по методу подвижной границы.

границы между окрашенной и неокрашенной частями Лодж определил подвижность водородных ионов, которая оказалась в хорошем согласии со значением, найденным Кольраушем косвенным методом. Метод все же непосредственно приложим больше к определению подвижностей окрашенных ионов; он видоизменялся и совершенствовался [25, 26].

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ

При отсутствии внешнего поля положительные и отрицательные ионы движутся хаотически по случайным направлениям и со случайными скоростями. Подобно всем растворенным частицам, они подчиняются законам броуновского движения, и суммарное количество электричества, переносимого в растворе через какую-либо плоскость, равно нулю. Однако здесь рассмотрены не эти скорости хаотического движения, а направленные скорости, приобретаемые ионами при наложении поля E . Сила, действующая на ион с зарядом e , в однородном поле с напряженностью E равна Ee . Если бы эта сила была единственной, то ион двигался бы бесконечно ускоряясь. Применение закона Ома к электролитам доказывает, что их электропроводность в однородных полях постоянна, а следовательно, в таких полях должна быть постоянной и скорость движения ионов. Поэтому на ион должна действовать сила трения, препятствующая его движению. Обычно принимают, что силы трения изменяются прямо пропорционально скорости. В таком случае уравнение движения иона с зарядом e в поле с напряженностью E имеет вид

$$m \frac{du}{dt} = Ee - Cu,$$

где m — масса иона, u — его скорость и C — константа. В стационарном состоянии $du/dt = 0$. Следовательно,

$$u = Ee/C = Ez\epsilon/C, \tag{34}$$

где ϵ — заряд протона и z — валентность. Из уравнения (12) видно, что

абсолютная скорость движения иона равна

$$u^0 = u/E = ze/C. \quad (35)$$

Таким образом, ионы противоположного знака движутся в противоположных направлениях. Используя закон Стокса для C , получим

$$u_0^+ = z_+ \varepsilon / 6\pi\eta r_+; \quad u_0^- = z_- \varepsilon / 6\pi\eta r_-. \quad (36)$$

Скорости ионов удобнее определить так, чтобы они всегда были положительными. Тогда скорость движения анионов будет равна

$$v^0 = -z_- \varepsilon / 6\pi\eta r_-. \quad (37)$$

Эти выражения позволяют вычислить эффективные радиусы ионов в растворе. Вязкость воды при $291,1^\circ \text{K}$ равна $1,044 \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$. В этом растворителе и при указанной температуре выраженные в ангстремах радиусы ионов различной валентности равны

$$r(\text{Å}) = 0,243/u^0.$$

Эффективные радиусы ионов в водных растворах приведены в табл. 11. Кроме случая сложных ионов, эти радиусы оказались слишком малыми и изменяющимися противоположно радиусам ионов в кристаллах. Однако при своей неспособности описать поведение малых ионов элементарная теория легко объясняет правило Вальдена для больших ионов. Так как подвижность пропорциональна эквивалентной электропроводности, то произведение последней на вязкость должно быть постоянным. Выражая U и V в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эке}^{-1}$ и используя уравнения (33) и (36), получим

$$\eta\Lambda_\infty = \eta(U + V) = \frac{10^9}{3,108} \frac{\varepsilon}{6\pi} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right). \quad (38)$$

Произведение $\eta\Lambda_\infty$ равно постоянной величине, если радиусы ионов не меняются в случае различных растворителей. Подставляя значение ε , равное $4,802 \cdot 10^{-10}$ абсолютных электростатических единиц и выражая радиус в ангстремах, найдем

$$\begin{aligned} r_+(\text{Å}) &= 0,819/\eta U, \\ r_-(\text{Å}) &= 0,819/\eta V. \end{aligned} \quad (39)$$

Используя опытные данные, приведенные в табл. 5, получим, что в различных растворителях радиус катиона тетраэтиламмония равен $3,05 \text{ Å}$, а пикриона — $2,75 \text{ Å}$. Радиусы других ионов, определенные аналогичным образом, приведены в табл. 12. Хотя рассматриваемые в отдельности они более досто-

Таблица 12

Стоксовские радиусы некоторых ионов
в неводных растворителях

Катион	$r_+ \times 10^8 \text{ см}$	Анион	$r_- \times 10^8 \text{ см}$
Li^+	3,86	Cl^-	2,91
Na^+	3,42	Br^-	2,58
K^+	3,01	I^-	2,47
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	2,47	NO_3^-	2,51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	3,05	ClO_4^-	2,25
$(\text{C}_6\text{H}_7)_4\text{N}^+$	3,57	$2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$	2,75

верны, чем соответствующие значения радиусов ионов в водных растворах, однако оказывается, что радиусы элементарных ионов изменяются не в той последовательности, которую можно было бы ожидать. Поэтому если определить число молекул растворителя, связанных с каждым ионом, вычитая из $(4/3) \cdot \pi r^3$ молекулярный объем растворенного вещества, то по методу Вальдена и Бирра [4] можно найти, что степень сольватации уменьшается от 6 у Li^+ до 4 у K^+ и от 3 у Cl^- до 1 у J^- .

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОДВИЖНОСТЯМИ ИОНОВ И КОЭФФИЦИЕНТОМ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Силы ударов молекул при тепловом движении об образовавшиеся при диссоциации одно-одновалентного электролита анион и катион, одинаковы. Однако силы трения, тормозящие их движение в растворителе, отличаются друг от друга за счет различия размеров ионов. При диффузии электролита через какую-либо границу в растворе проходит равное число ионов обоих знаков. Однако вследствие их стремления двигаться с различными скоростями в растворе возникает электрический потенциал ψ , который препятствует движению быстрых ионов и ускоряет медленные. Если написать выражение для свободной энергии растворенного вещества в виде

$$A = A^0 + \sum N_i kT \ln n_i + \sum N_i e_i \psi, \quad (40)$$

то сила, действующая на все растворенные частицы в направлении x , будет равна $-(dA/dx)_{T, V, N_i, N_j, \dots}$ (N — общее число частиц, n — концентрация и e — заряд). Сила, действующая на один ион типа i , равна

$$X_i = -kT \frac{d \ln n_i}{dx} - e_i \frac{d\psi}{dx}. \quad (41)$$

В растворе одно-одновалентного электролита $e_i = e$ и $e_j = -e$. Кроме того, $n_i = n_j = n$, т. е. концентрация ионов каждого типа равна общей концентрации электролита, если он полностью диссоциирован. Следовательно, силы, действующие на отдельно взятые катион и анион, равны

$$X_+ = -kT \frac{d \ln n}{dx} - e \frac{d\psi}{dx} = -kT \frac{d \ln n}{dx} + eE$$

и

$$X_- = -kT \frac{d \ln n}{dx} + e \frac{d\psi}{dx} = -kT \frac{d \ln n}{dx} - eE.$$

Здесь E — напряженность поля или электрическая сила, действующая на единицу положительного заряда. Скорости, с которыми движутся катион и анион, равны

$$u_+ = -\frac{kT}{C_+} \frac{d \ln n}{dx} + \frac{eE}{C_+}; \quad u_- = -\frac{kT}{C_-} \frac{d \ln n}{dx} - \frac{eE}{C_-}.$$

Но при отсутствии внешнего поля существует лишь поле, созданное самими ионами. В таком случае эти две скорости должны быть равны друг другу. Таким образом, можно вычислить член eE и получить уравнение для скорости движения ионов обоих видов

$$u = v = -\frac{2kT}{C_+ + C_-} \frac{d \ln n}{dx}.$$

Воспользовавшись одним из определений коэффициента диффузии

$$nu = -D \frac{dn}{dx},$$

найдем, что

$$D = \frac{2kT}{C_+ + C_-}. \quad (42)$$

Из уравнения (35) и (37) имеем $u^0 = \varepsilon/C_+$ и $v^0 = \varepsilon/C_-$. Следовательно,

$$D = \frac{kT}{\varepsilon} \left(\frac{2u^0v^0}{u^0 + v^0} \right). \quad (43)$$

Это соотношение [27] многократно проверялось. Рассмотрим, например, водный раствор хлористого калия при 18°C . Для него $u^0 = 0,200$, $v^0 = 0,203$ см/сек на одну электростатическую единицу поля. Из уравнения (43) найдем значение $D = 1,686 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Непосредственное измерение [28] дает $D = 1,460$ см²/сутки = $1,690 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Для бинарных электролитов, диссоциирующих на ионы с валентностью z_+ и z_- , вместо уравнения (43) получим соотношение следующего вида:

$$D = \frac{kT}{\varepsilon} \left(\frac{z_+ - z_-}{-z_+ z_-} \right) \left(\frac{u^0v^0}{u^0 + v^0} \right). \quad (44)$$

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Числом переноса иона называется доля тока, которая переносится через электродит ионами данного типа. Если растворенное вещество диссоциирует с образованием ионов одинаковых размеров и валентности, то можно ожидать, что их числа переноса окажутся близкими к 0,5. Это действительно было найдено для водных растворов хлористого калия и азотнокислого калия. В других случаях, например для кислот и щелочей, когда два иона заметно отличаются друг от друга, числа переноса значительно отклоняются от 0,5, хотя с повышением температуры это различие уменьшается. КСl представляет в этом отношении интересное исключение.

В электролите, который содержит два вида одновалентных ионов, число переноса катиона можно определить по уравнению (11)

$$t_+ = \frac{u}{u+v};$$

число переноса аниона равно

$$t_- = \frac{v}{u+v}. \quad (45)$$

Для большинства рассматриваемых задач достаточно этих простых форм уравнений переноса. Иногда будет необходимо и более полное определение. Если в растворе, содержащем в 1 см³ n_i ионов i -го типа, скорость и заряд ионов соответственно равны по величине и знаку u_i и e_i , то число переноса иона будет равно

$$t_i = \frac{n_i u_i e_i}{\sum n_i u_i e_i}, \quad (46)$$

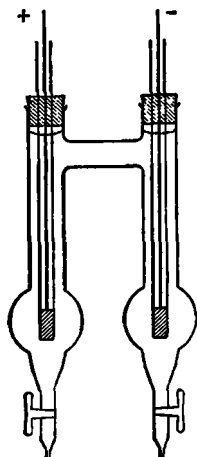
где сумма в знаменателе берется по всем ионам в растворе. Используя в качестве единицы заряда заряд протона ε , получим $e_i = z_i \varepsilon$, где z_i — валентность, имеющая определенную величину и знак. Например, $z = +2$ для Ba^{2+} и -2 для SO_4^{2-} . В таком случае

$$t_i = \frac{n_i u_i z_i}{\sum n_i u_i z_i}. \quad (47)$$

Существует несколько методов измерения чисел переноса. Первый из них предложен Гитторфом [29]. Он основан на определении концентрации раствора в различных частях электролитической ячейки до и после прохождения

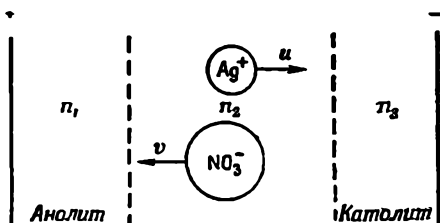
электрического тока. Второй метод — метод подвижной границы — основан на описанном выше опыте Лоджа (рис. 7). Третий метод предложен Гельмгольцем. Он состоит в измерении электродвижущей силы элемента при наличии диффузионного потенциала и без него (гл. XXI).

1. *Метод Гитторфа.* Ячейка Гитторфа показана на рис. 8. Она состоит из двух серебряных электродов, погруженных в водный раствор азотнокисло-го серебра. Вначале концентрации одинаковы во всех частях ячейки и равны n_2 молекул в 1 см^3 . При прохождении тока в направлении, показанном на рис. 9,



Р и с 8. Электролитическая ячейка Гитторфа.

металлическое серебро растворяется на аноде и отлагается на катоде с одинаковой скоростью. Нитрат-ионы, которые также участвуют в переносе электричества, не изменяются и не уничтожаются при электролизе. Они лишь накапливаются в анолите, где должно находиться такое же количество ионов серебра, чтобы раствор в целом остался электронейтральным. Таким образом, общий ре-



Р и с 9. Схема, объясняющая эксперимент Гитторфа.

зультат прохождения электрического тока через ячейку сводится к тому, что металлическое серебро переносится от анода к катоду, а некоторое количество растворенного нитрата серебра переходит из катодного в анодное пространство. Обозначим концентрацию нитрата серебра после прохождения тока I в течение времени t в анолите, центральной части ячейки и катодите через n_1 , n_2 и n_3 соответственно. Опыт показывает, что если ток протекает короткое время, то концентрация n_2 остается постоянной. Хотя здесь и не рассматриваются абсолютные скорости u и v движения катионов и анионов, но все же необходимо допустить, что они различны в разных частях ячейки. Число атомов серебра, растворяющегося на аноде и соответственно отлагающегося на катоде при прохождении тока I за время t , будет равно

$$N = It/\epsilon,$$

где ϵ — заряд протона. Обычно I определяют, включая последовательно с ячейкой медный или йодный кулометр. Впрочем в данной ячейке можно определять N непосредственно по изменению веса любого из электродов. Рассматривая проводимость в центральной части ячейки, где концентрация остается постоянной, можно написать

$$I = \Omega n_2 (u_2 + v_2) \epsilon,$$

где Ω — площадь сечения центральной части ячейки, соединяющей анодную и катодную части, а u_2 и v_2 — скорость катионов и анионов в центральной части ячейки. Отсюда

$$N = \Omega n_2 (u_2 + v_2) t. \tag{48}$$

Скорость накопления ионов серебра в первой части ячейки равна

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{I}{e} - \Omega n_1 u_1.$$

Первый член этого уравнения определяет скорость образования ионов серебра на электроде, а второй — скорость, с которой ионы серебра уходят из этой части ячейки. Так как внутри любой части ячейки нет источников электричества, то скорость образования ионов серебра в первой части ячейки должна быть равна скорости, с которой нитрат-ионы поступают в первую часть ячейки из второй,

$$\Omega n_2 v_2.$$

Следовательно,

$$\frac{dN_1}{dt} = \Omega n_2 v_2.$$

После интегрирования этого выражения получим

$$N_1 - N_1^0 = \Omega n_2 v_2 t, \quad (49)$$

где N_1^0 — число молекул в первой части ячейки в начальный момент времени.

Скорость, с которой ионы серебра образуются в катодной части, равна

$$\frac{dN_3}{dt} = \Omega n_2 u_2 - \frac{I}{e}.$$

Первый член в правой части этого выражения означает скорость поступления ионов из центральной части; второй — скорость осаждения и нейтрализации ионов на катоде. Из условия электрической нейтральности раствора следует, что эта общая скорость процесса равна скорости поступления нитратных ионов в катодную часть ячейки, т. е. — $\Omega n_3 v_3$.

Следовательно,

$$\frac{dN_3}{dt} = -\Omega n_3 v_3.$$

Интегрируя и обозначая через N_3^0 исходную концентрацию ионов серебра в катодном объеме, получим

$$N_3^0 - N_3 = \Omega n_3 v_3 t.$$

Так как нитрат-ион не накапливается в средней части ячейки, то число поступающих в нее за одну секунду ионов нитрата должно быть равно числу ионов, покидающих эту часть ячейки. Таким образом, $\Omega n_3 v_3 = \Omega n_2 v_2$.

Кроме того, увеличение числа молекул растворенного вещества в анодной части должно быть равно уменьшению числа молекул в катодной части:

$$N_1 - N_1^0 = N_3^0 - N_3. \quad (50)$$

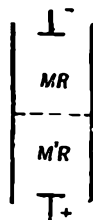
Обе эти величины непосредственно определяются химическим анализом по изменению концентрации раствора до и после прохождения электрического тока. Конечно, N_1 и N_1^0 должны относиться к определенному количеству растворителя в анодной части. Обычно они измеряются в грамм-эквивалентах в данном фиксированном количестве растворителя в анодной части. Аналогично N_3^0 и N_3 означают число ионов (или грамм-эквивалентов) серебра, связанное с определенным количеством (не обязательно тем же самым, что бралось при анализе) растворителя в катодной части. Если анализируются равные объемы электролита в обеих электродных частях, то можно заменить числа ионов N концентрациями n . В этом случае n_2 будет средним арифмети-

ческим n_1 и n_3 . Только опытным путем можно установить, на каком расстоянии от электродов концентрация электролита не отличается от исходной.

Из уравнений (48) — (50) следует, что число переноса для аниона равно

$$\begin{aligned} \frac{v_2}{u_2 + v_2} &= \frac{N_1 - N_1^0}{N} = \frac{\text{Увеличение веса серебра в катодной части}}{\text{Потеря веса анода}} = \\ &= \frac{N_3^0 - N_3}{N} = \frac{\text{Уменьшение веса серебра в катодной части}}{\text{Увеличение веса катода}}. \end{aligned} \quad (51)$$

2. *Метод подвижной границы.* Рассмотрим ячейку, в верхнем отделении которой находится раствор, содержащий n молекул одно-одновалентного электролита MR в 1 см^3 , а в нижнем отделении — электролит с общим анионом R , но другим катионом M' (рис. 10). Если ионы M и M' отличаются по окраске или рефракции, то положение границы, разделяющей два отделения, можно определить визуально или рефрактометрически. При прохождении тока через раствор в направлении, указанном на рисунке, оба иона M и M' будут двигаться вверх с постоянной скоростью, которую можно непосредственно измерить:



Р и с. 10. Схема определения чисел переноса по методу подвижной границы.

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{x}{t},$$

где x — расстояние, которое проходит граница за время t .

Сумма скоростей катиона и аниона определяется измерением общего тока I , проходящего через площадь поперечного сечения Ω :

$$u + v = \frac{I}{\Omega n e}. \quad (48)$$

Следовательно,

$$t_* = \frac{u}{u + v} = \frac{x \Omega n e}{I t}.$$

Так как $x \Omega$ представляет собой объем V раствора, который движущаяся граница проходит за время t , а $I t$ — количество электричества q , переносимого за это время, то

$$t_* = \frac{V n e}{q}. \quad (52)$$

Отсюда ясно, что t_* представляет собой отношение числа молекул растворенного вещества, содержащихся в объеме, который проходит движущаяся граница за данное время, к количеству электричества, переносимого через границу в то же время. Размерности согласованы умножением числителя на заряд протона.

3. *Обсуждение результатов.* Данные, полученные двумя методами, в общем совпадают. При $298,1^\circ \text{ K}$ число переноса аниона в водном растворе нитрата серебра равно 0,535, а температурный коэффициент $d \ln t / dT = -7,0 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Для соляной кислоты число переноса аниона при той же температуре составляет 0,175, а температурный коэффициент равен $+4,7 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. При повышении температуры опыта числа переноса, как правило, приближаются к 0,5. Изменение концентрации также приводит к слабому изменению чисел переноса. Некоторые данные, полученные методом движущейся границы [30], показаны на рис. 11. Из этих данных следует, что t_* для KCl в водном растворе постоянно и равно 0,490, в то время как t_* для HCl и AgNO_3 при изменении концентрации от нуля до 0,01M увеличивается соответственно на 1 и 6%.

Для водного раствора хлористого кадмия t_+ равно 0,445 при концентрации 0,005 моль/л и уменьшается до -0,003 при концентрации в 0,5 моль/л. Эти результаты лучше всего объясняются с точки зрения существования комплексных ионов, как, например, $(\text{CdJ}_2)_2 \rightleftharpoons \text{CdJ}^+ + \text{CdJ}_3^-$. Аномальные числа переноса подтверждают установленное согласно другим методам строение комплексных солей, таких, как $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ и Na_2PtCl_6 , и комплексных ионов, подобных $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Если ионы в водном растворе постоянно гидратированы, а координационные числа катионов и анионов не равны, то при прохождении электрического

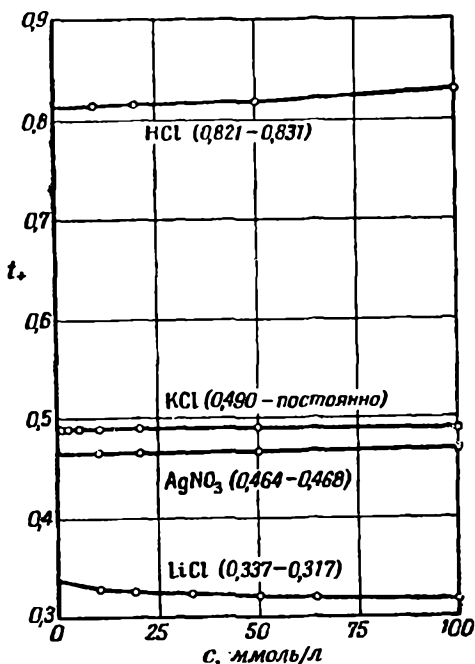


Рис. 11. Зависимость чисел переноса катионов от концентрации для некоторых одно-одновалентных электролитов в воде при $298,1^\circ \text{K}$.

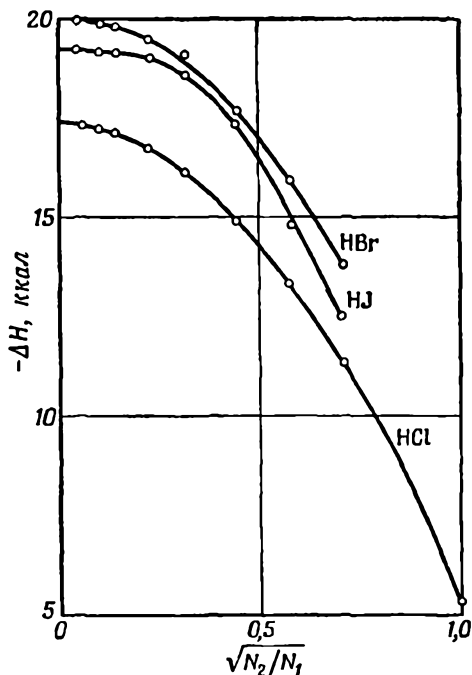


Рис. 12. Определенные калориметрическим методом теплоты растворения галогеноводородов в воде при 291°K .

тока вода переносится из катодного в анодное пространство или в обратном направлении. В этом случае в числа переноса, полученные любым из описанных методов, следует внести поправки на перенесенную воду. Попытки определить «истинные» числа переноса делались Уошборном [26] и другими. При этом в качестве эталонного средства использовались оптически активные, но электрически нейтральные растворенные вещества, например сахара.

Обычно приводят относительные значения координационных чисел. Если, например, принять, что каждый ион хлора переносит четыре молекулы воды, то для H, Li, Na, K и Cs эти числа будут равны соответственно 1,0; 14; 8,4; 5,4 и 4,7.

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ

Увеличение теплосодержания при переходе в раствор одного грамма вещества равно (в случае постоянства давления) теплоте, поглощенной системой, т. е. $\Delta H = q_p$. Наиболее просто ΔH измеряется калориметриче-

ски, за исключением случая труднорастворимых солей, для которых ΔH удобнее определять по зависимости растворимости от температуры. Как правило, теплота растворения зависит от состава образующегося раствора. Это можно видеть из рис. 12, где калориметрически определенные Томсеном теплоты растворения трех газообразных галогеноводородов представлены как функции молярного отношения N_2/N_1 растворенного вещества и растворителя.

В ряде случаев необходимо знать теплоты растворения при бесконечном разведении. Экстраполяция приведенных данных показывает, что при растворении одного моля галогеноводорода в бесконечно большом количестве воды выделяются следующие количества ($-\Delta H^0$) тепла: HCl 17 400, HBr 19 945 и HI 19 220 кал/моль.

Для определения теплоты растворения трудно растворимых солей MX применяется следующий косвенный метод. Исходя из условия равновесия системы, содержащей кристаллическую соль и насыщенный раствор, можно записать

$$\mu(\text{MX, крист.}) = \mu(\text{M}^+, \text{ насыщ.}) + \mu(\text{X}^-, \text{ насыщ.}),$$

и считая, что $\mu = \mu^0 + kT \ln c$ для каждого иона, получим

$$\mu(\text{MX, крист.}) = \mu_{\text{M}^+}^0 + kT \ln c_+ + \mu_{\text{X}^-}^0 + kT \ln c_-,$$

где c — концентрация иона в насыщенном растворе. Следовательно,

$$-\Delta\mu^0 = \mu_{\text{MX}} - \mu_{\text{M}^+}^0 - \mu_{\text{X}^-}^0 = kT \ln c_+ c_-.$$

Если раствор не содержит комплексов, то концентрации ионов равны между собой; тогда, применяя молярные обозначения, будем иметь

$$-\Delta G^0 = 2RT \ln c_{\text{ион}}. \quad (53)$$

Кроме того, для полностью диссоциированной соли $c_{\text{ион}}$, очевидно, равно растворимости s , так что

$$-\Delta G^0 = 2RT \ln s. \quad (54)$$

По формуле Гиббса — Гельмгольца увеличение теплосодержания равно

$$\Delta H^0 = 2RT^2 \left(\frac{d \ln s}{dT} \right)_P. \quad (55)$$

Концентрации насыщенных растворов в воде часто оказываются выше тех, к которым еще можно применять закон Вант-Гоффа. Стандартное изменение теплосодержания в этом случае можно определить, если известен средний коэффициент активности γ насыщенного раствора. Тогда, вводя моляльность m для насыщенного раствора и предполагая полную диссоциацию, получим

$$-\Delta G^0 = 2RT \ln (m\gamma)_{\text{насыщ.}} \quad (56)$$

и

$$\Delta H^0 = 2RT^2 \left[\frac{d \ln (m\gamma)_{\text{насыщ.}}}{dT} \right]_P. \quad (57)$$

Применим эти сравнительно простые уравнения к трудно растворимой соли — хлористому серебру. Табл. 13 содержит данные по растворимости AgCl в воде, полученные кондуктометрическим методом Кольраушем [32]. Изменение теплосодержания, связанное с процессом растворения, линейно уменьшается с температурой согласно уравнению

$$\Delta H = 47\,110 - 105,0 T. \quad (58)$$

Таблица 13

Теплота растворения хлористого серебра в воде
(из данных по растворимости)

t, °C	s × 10 ⁵ (грамм AgCl в 100 г раствора)	T°, K	ΔH°, кал/г-моль	
			по уравне- нию (55)	по уравне- нию (58)
1,55	5,6	276,28	(15 900)	18 110
4,68	6,6	280,18	17 686	17 680
9,97	8,9	286,90	16 778	16 980
17,51	13,1	294,85	16 204	16 150
25,86	19,4	303,15	15 274	15 280
34,12	27,4			

При 298,1° K ΔH^0 равно 15 810 кал/моль. В то же время при полной диссоциации в водном растворе нитрата серебра и хлористого натрия этот тепловой эффект должен быть равен тепловому эффекту хорошо известной реакции осаждения:



Впрочем, можно допустить и неполную диссоциацию, но тогда необходимо определить тепловой эффект этой реакции при различных концентрациях и провести экстраполяцию к бесконечному разбавлению. Калориметрические данные [33] с вычисленными поправками на разбавление [34] приведены в табл. 14. В общем наблюдается хорошее согласие между тепловыми эффек-

Таблица 14

Калориметрическое определение теплоты растворения
AgCl в воде

Моляльность AgNO ₃	Моляльность KCl	Тепловой эффект на 1 г-моль AgCl	Теплота разбавления KCl	ΔH°, кал/г-моль
0,1482	1,607	15 722	-125	15 847
0,0988	1,072	15 769	-50	15 819
0,0493	0,535	15 864	+40	15 824
Средняя величина при 22,5° C				15 830
Рассчитанная величина при 25° C				15 740

тами, определенными этими двумя методами. Данные ранних классических работ были подтверждены и уточнены также в других калориметрических исследованиях с использованием термопар, способных регистрировать изменения температуры с точностью, достигающей примерно 10⁻⁶ град. Так, для молярной теплоты растворения иодистого серебра в воде найдено [35], что $\Delta H^0 = 26 710$ кал. Эта величина лежит между несколько завышенным значением 26 900 кал, полученным Бертло, и величиной 26 440 кал, найден-

Таблица 15

Теплоты, поглощаемые в процессе растворения некоторых галогенидов в воде при 298,1° К или при комнатной температуре ΔH° (ккал/г-моль) = H° (раствор) — ΣH° (чистые компоненты)

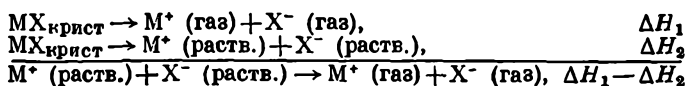
	F	Cl	Br	J	OH
H	-11,6	-17,4	-19,95	-19,22	0
Li	1,0	-8,4	-11,25	-14,75	-5,8
Na	0,6	1,02	0,10	-1,25	-9,9
K	-3,6	4,12	4,73	5,22	-13,3
Rb	-5,8	4,40	5,96	6,50	-14,3
Cs	-8,6	4,75	6,73	8,25	-15,9
Ag	-3,4	15,81	20,07	26,71	—
Tl	—	10,12	13,0	17,53	—
Cu	—	-11,90	-8,25	—	—
Mg	-2,78	-35,92	-43,30	-49,80	—
Zn	—	-15,63	-15,0	-11,3	—
Cd	—	-3,01	-0,76	0,96	—
Hg	—	3,15	1,60	—	—
Sn	—	-0,35	1,6	13,0	—
Pb	—	6,80	10,04	—	—
NH ₄	—	3,88	4,4	3,6	—

ной Томсенем. Сводка теплот растворения некоторых галогенидов в воде дана в табл. 15.

Возвращаясь к данным по растворимости хлористого серебра, заметим, что при 298,1° К она равна $1,295 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. Следовательно, по уравнению (54) ΔG° при этой температуре равно 13 300 кал. Таким образом, стандартное изменение энтропии будет равно $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = 8,42$ кал/моль·град.

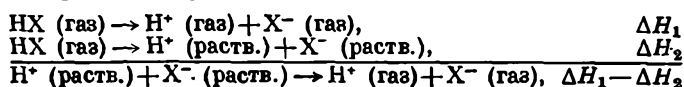
ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

Если известны изменения теплосодержания для процессов перехода кристалла в газообразные ионы ΔH_1 и в ионы в растворе ΔH_2 , то из них можно определить изменение теплосодержания при переходе пары ионов из раствора в газовую фазу:



Очевидно, что при абсолютном нуле $\Delta H_1 = -N_0 u_0$, где u_0 — энергия кристаллической решетки, отнесенная к одной молекуле. Значение ΔH_1 при какой-либо другой температуре T легко находится с помощью соответствующего цикла с использованием выражений вида $\int_0^T C_p dT$ для кристалла и пара (эти выражения часто оказываются равными и поэтому сокращаются).

Аналогично, если электролит образуется при растворении газообразного галогеноводорода, получим



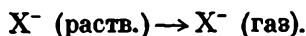
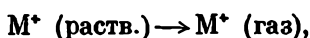
ΔH_1 здесь представляет собой не энергию кристаллической решетки, а энергию диссоциации на ионы в газовой фазе. Ее можно получить суммированием ионизационного потенциала атома водорода и энергии диссоциации галогеноводорода на атомы и вычитанием величины электронного сродства атома галогена. Полученные по этому методу изменения теплосодержания при переходе двух или трех ионов из воды в газовую фазу при комнатной температуре приведены табл. 16. Можно заметить, что разность между сосед-

Таблица 16

Возрастание теплосодержания ($\Delta H_1 - \Delta H_2$),
сопровождающее выделение ионов из воды
(в килокалориях на моль растворенного вещества)

Катион	Анион				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻
H ⁺	375	345	337	328	349
Li ⁺	245	242	204	195	211
Na ⁺	218	186	178	169	186
K ⁺	198	166	158	149	166
Rb ⁺	192	159	151	143	161
Cs ⁺	185	152	144	136	152
Ag ⁺	229	197	189	181	—
Tl ⁺	—	158	150	139	—
Mg ²⁺	708	634	620	603	—
Zn ²⁺	—	658	648	634	—
Cd ²⁺	—	601	594	577	—
Hg ²⁺	—	624	—	—	—
Pb ²⁺	—	527	518	502	—
Cu ²⁺	—	672	—	—	—
NH ₄ ⁺	—	149	143	140	—

ними значениями в столбцах постоянна. Это указывает на то, что общий тепловой эффект можно разложить на составляющие для каждого иона, которые будут соответствовать отдельным процессам:



Однако совершенно не ясно, каким образом следует провести такое разложение теплового эффекта на составляющие. При первоначальном определении [36] считали, что теплоты гидратации ионов калия и фтора равны, поскольку равны «радиусы» этих ионов в кристаллах. Были также предложены обоснования [37] термической эквивалентности ионов лития и фтора. Оба эти предположения, а также предположение об эквивалентности ионов натрия и фтора $Na^+ \equiv F^-$, приводят к теплотам перехода ионов, указанным в табл. 17. Их можно определить только в довольно широком интервале значений, который в случае водородного иона заключен, как это можно видеть из табл. 17, в пределах 256—278 ккал. Независимое определение дает для иона водорода величину 254 ± 17 ккал. Ниже будут сделаны замечания по поводу последней строчки табл. 17, которая относится к моногидрату иона водорода.

Таблица 17

Мольное возрастание теплосодержания, сопровождающее выделение элементарных ионов из водного раствора в газовую фазу при 298,1° К (в ккал/г-ион)

$$\Delta H_{\text{выделения}} = H_{\text{газ}} - H_{\text{раствор}}$$

Ион	Li ⁺ ≡ F ⁻ (по данным Латимера)	Na ⁺ ≡ F ⁻	K ⁺ ≡ F ⁻ (по данным Фаянса)	$\tau_i \times 10^6$, см
H ⁺	256	268	278	0,585
Li ⁺	122,5	136	146	1,18
Na ⁺	95,5	109	119	1,42
K ⁺	75,5	89	99	1,71
Rb ⁺	69,5	83	93	1,83
Cs ⁺	62,5	76	86	1,99
Ag ⁺	106,5	120	130	1,35
Tl ⁺	74	85	95	1,73
Mg ²⁺	467	489	510	1,30
Zn ²⁺	492	518	537	1,23
Cd ²⁺	437	463	482	1,38
Hg ²⁺	453	476	496	1,34
Pb ²⁺	362	388	407	1,63
Cu ²⁺	506	527	547	1,21
F ⁻	122,5	109	99	1,72
Cl ⁻	89,5	77	67	2,65
Br ⁻	81,5	69	59	2,99
I ⁻	72,5	60	50	3,68
OH ⁻	95,5	84,5	74	2,40
NH ₄ ⁺	61	73	83	1,93
H ₃ O ⁺	74	86	96	1,64

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ ИОНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Величина растворимости иодистого серебра в воде при 298,1° К лежит в пределах между $2,3 \cdot 10^{-7}$ — $2,5 \cdot 10^{-7}$ г в 100 г раствора [39]. Для наших целей такое небольшое различие не имеет значения, и для стандартного изменения свободной энергии Гиббса при переходе одного моля кристаллической соли в водный раствор с объемом в один литр (т. е. в раствор с гипотетической активностью, равной единице) получим $\Delta G^0 = 21\,810 \pm 50$ кал. Известно также, что ΔH^0 для этого процесса равно 26 710 кал. Следовательно, $\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T = 16,44$ кал/моль·град. Эта величина представляет собой избыток энтропии ионов (вернее, раствора, но в данном случае весь эффект приписывается растворенному веществу) в стандартном состоянии над энтропией кристалла, которая, как можно определить по теплоемкости твердого тела, равна 27,6 кал/моль·град.

Следовательно, сумма стандартных энтропий ионов серебра и иода должна составлять 44,04 кал/моль·град. Этот пример можно обобщить, если воспользоваться основным условием равновесия. При постоянной температуре условие равновесия кристалла и раствора соли можно записать в виде

$$G(\text{кристалл}) = \Sigma G_i(\text{ионы}).$$

Когда одна молекула из кристалла переходит в насыщенный раствор или осаждается из него, то не происходит изменения свободной энергии. Однако

по растворимости можно определить разность между свободной энергией ионов в стандартном состоянии и свободной энергией кристалла, если использовать основное соотношение

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

и специальное уравнение для процессов растворения

$$-\Delta G^0 = \nu RT \ln (m\gamma)_{\text{насыщ}}, \quad (56)$$

где ν — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы, m — моляльность раствора и γ — средний коэффициент активности ионов. Объединяя эти два уравнения, получим

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + \nu R \ln (m\gamma)_{\text{насыщ}}. \quad (57)$$

Но известно, что

$$\Delta S^0 = \Sigma S_{\text{ион}}^0 - S_{\text{крист}}^0. \quad (58)$$

Следовательно,

$$\Sigma S_{\text{ион}}^0 = S_{\text{крист}}^0 + \frac{\Delta H^0 (\text{раств})}{T} + \nu R \cdot \ln (m\gamma)_{\text{насыщ}}. \quad (59)$$

Для одно-одновалентной ($\nu = 2$) трудно растворимой соли ($\gamma = 1$) за стандартное состояние удобно принять раствор с концентрацией, равной 1 моль/л. Тогда

$$\Sigma S_{\text{ион}}^0 = S_{\text{крист}}^0 + \frac{\Delta H^0 (\text{раств})}{T} + 2R \ln c_{\text{насыщ}}. \quad (60)$$

Суммы энтропий ионов некоторых электролитов в стандартном состоянии, найденных по этому методу, приведены в табл. 18*. Многие другие пути опре-

Таблица 18

Определение сумм стандартных энтропий ионов в воде при 298,1° К
(энтропии выражены в кал/г-моль·град)

Соль	$S_{\text{крист}}$	ΔH^0 , кал	$c_{\text{насыщ}}$ (моляль- ность)	γ (средний коэффициент активности ионов в на- сыщенном растворе)	$\Sigma S^0_{\text{ион}}$
AgCl	22,9	15 810	$1,295 \cdot 10^{-5}$	1	31,3
AgJ	27,6	26 710	$1,045 \cdot 10^{-5}$	1	44,0
AgNO ₃	30,62	10 070	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1	47,4
Ag ₂ CrO ₄	51,82	14 450	$1,11 \cdot 10^{-4}$	1	45,6
KMnO ₄	41,04	10 620	$4,82 \cdot 10^{-1}$	0,49	70,9
(CH ₃) ₄ NJ	49,7	10 050	$2,62 \cdot 10^{-1}$	0,53	75,6
Li ₂ CO ₃	21,60	-4 200	$1,69 \cdot 10^{-1}$	0,59	-3,5
K ₂ PtCl ₆	79,78	13 480	$1,78 \cdot 10^{-2}$	~0,7	101,6

деления энтропии могут привести к аналогичным результатам. Рассмотрим, например, хорошо известный процесс диссоциации воды при 25° С:



Ионное произведение воды K_w можно принять равным 10^{-14} (моль/л)². Тогда $\Delta G^0 = -RT \ln K_w = 19 100$ кал. Но $\Delta H^0 = 13 480$ кал и, следовательно, $\Delta S^0 = -18,84$ кал/моль·град. Энтропия одного моля жидкой воды при этих условиях $15,94$ кал/моль·град. Отсюда $S_{\text{H}^+}^0 + S_{\text{OH}^-}^0 = -2,9$ кал/моль·град.

* Более подробные данные содержатся в статье Латимера [41].

Так как абсолютные энтропии отдельных ионов все еще не определены, то условно принято считать $S_{H^+}^0 = 0$. Стандартные энтропии других ионов при этом условии приведены в табл. 19 [42].

Таблица 19

Мольные энтропии ионов в водном растворе в стандартном состоянии, а также парциальные мольные объемы при 298,1° К

Катион	S^0 , ккал/г-ион · град	V^0 , см ³ /г-ион	Анион	S^0 , ккал/г-ион · град	V^0 , см ³ /г-ион
H ⁺	0	+0,2	OH ⁻	-2,5	-5,23
Li ⁺	4,7	-1,0	F ⁻	-2,3	-1,9
Na ⁺	14,0	-1,6	Cl ⁻	13,5	+18,0
K ⁺	24,2	+8,45	Br ⁻	19,7	+25,04
Rb ⁺	28,7	+13,55	I ⁻	25,3	+36,6
Cs ⁺	31,8	+20,95	CN ⁻	25	—
Ag ⁺	17,5	-1,7	HS ⁻	14,9	—
Tl ⁺	30,5	+9,4	ClO ⁻	10,0	—
NH ₄ ⁺	26,5	+18,0	ClO ₂ ⁻	24,1	—
N(CH ₃) ₄ ⁺	50,3	—	ClO ₃ ⁻	39,4	+35,1
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	57,8	—	ClO ₄ ⁻	43,6	+44,5
Mg ²⁺	-31,6	—	HCO ₃ ⁻	22,2	+22,3
Ca ²⁺	-11,4	-17,75	CO ₃ ²⁻	-13,0	-3,5
Sr ²⁺	-7,3	-18,05	HSO ₃ ⁻	32,6	—
Ba ²⁺	2,3	-12,4	SO ₃ ²⁻	3	—
Cu ²⁺	-26,5	—	HSO ₄ ⁻	30,6	+26,5
Zn ²⁺	-25,7	-26	SO ₄ ²⁻	4,4	+15,0
Cd ²⁺	-16,4	-13,2	NO ₂ ⁻	29,9	—
Hg ₂ ²⁺	17,7	—	NO ₃ ⁻	35,0	+29,7
Sn ²⁺	-4,9	—	H ₂ PO ₄ ⁻	28,0	—
Pb ²⁺	3,9	—	HPO ₄ ²⁻	-2,3	—
Al ³⁺	-76	-43	PO ₄ ³⁻	-45	—
Fe ³⁺	-61	—	MnO ₄ ⁻	46,7	—
Fe ²⁺	-25,9	—	CrO ₄ ²⁻	10,5	+18,2
La ³⁺	—	-38	BrO ₃ ⁻	38,5	—
			JO ₃ ⁻	28,0	—
			HCOO ⁻	—	+26,3
			CH ₃ COO ⁻	—	+40,5
			CNS ⁻	—	+40,4

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ИОНОВ В ВОДЕ

Объем водного раствора, содержащего m грамм-молей растворенного вещества в 1000 г воды, можно выразить формулой

$$V = 55,5 V_1 + m V_2. \quad (\text{XVII}, 65)$$

Парциальный мольный объем растворенного вещества

$$V_2 = (dV/dm)_{T, P}$$

можно найти графически, если отложить V в зависимости от m или какой-либо подходящей функции m . С другой стороны, можно использовать кажущийся мольный объем, равный в данном случае

$$V'_2 = (V - 55,5 V_1^0)/m. \quad (\text{XVII}, 80)$$

Здесь V_1^0 — мольный объем чистого растворителя, но не его парциальный мольный объем V_1 в растворе. Определенный таким путем V_2' , подобно многим другим свойствам электролитов при низких концентрациях, изменяется пропорционально квадратному корню из моляльности [43]. Истинные и кажущиеся значения мольных объемов совпадают при бесконечном разбавлении. Именно эти полученные при экстраполяции объемы и будут здесь рассмотрены. Опытные данные показывают, что V_2 для электролитов в воде может быть иногда отрицательным. Так, для гидроокисей лития и натрия при $298,1^\circ \text{K}$ он соответственно равен $-6,0$ и $-6,7 \text{ см}^3$ [44]. При попытке разложить парциальный мольный объем электролита на ионные составляющие было выдвинуто [45] предположение о равенстве объемов ионов хлора и аммония. В связи с этим обращали внимание на тот факт, что кажущийся мольный объем этой соли приблизительно равен удвоенному мольному объему воды; он мало изменяется с температурой по сравнению с мольными объемами других электролитов. Значения V_2^0 для растворов электролитов в воде, полученные с принятием этого условия Фаянса и Джонсона, приведены в табл. 19.

Для элементарных одновалентных анионов S^0 является приблизительно линейной функцией V^0 , причем $dS^0/dV^0 = 0,76$ в принятых здесь единицах. Если пренебречь общим давлением системы, то $T(dS/dV) = dE/dV$. Таким образом, ионная составляющая в статическом давлении P_i будет порядка -9400 атм . Однако кривые для одновалентных и двухвалентных катионов имеют параболическую форму.

Вкратце следует изложить вопрос об отрицательном парциальном мольном объеме. По определению, этот объем равен изменению объема бесконечно большого количества раствора после растворения в нем одного грамм-иона. Поскольку эта величина иногда оказывается отрицательной, ионы в растворе, вероятно, благодаря действию электростатических сил притягивают к себе некоторое количество молекул воды. При этом последние уплотняются настолько, что занимают меньший объем, чем молекулы в чистой воде. Таким образом, отрицательный парциальный мольный объем указывает только на то, что увеличение общего объема, обусловливаемое введением частиц в растворитель, более чем компенсируется сжатием, которое эти частицы вызывают в растворителе. Чтобы сделать подобные соображения более убедительными, выведем некоторые простые формулы. Пусть каждый ион окружен с молекулами растворителя, так что их центры удалены на расстояние r от центра иона. В таком случае можно считать, что величина $(4/3)\pi r^3$ представляет собой объем сольватированного иона. Примем, что все изменение объема производят $c/2$ молекул растворителя, находящихся внутри этой сферы, а остальные $c/2$ молекул, гидратирующих ион, имеют тот же объем, что и обычные молекулы растворителя. Общий объем раствора, содержащего N_1 молекул растворителя, N_i ионов одного типа, N_j ионов другого типа и т. д., можно с достаточной достоверностью считать равным

$$V = \left(N_1 - \frac{1}{2} \sum N_i c_i \right) v_1 + \sum N_i \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Таким образом, парциальный молекулярный объем ионов i -го типа будет равен

$$v_i = dV/dN_i = (4/3) \pi r^3 - \frac{1}{2} c_i v_1.$$

Парциальный мольный объем составит

$$V_i = N_0 (4/3) \pi r^3 - \frac{1}{2} c_i V_1, \quad (61)$$

где V_1 — парциальный мольный объем растворителя. Применим найденные соотношения к иону фтора в воде при стандартной температуре, когда $V_i = -1,8 \text{ см}^3$ и $V_1^0 = 18,0685 \text{ см}^3$. Если принять $c = 4$, то $r = 2,38 \text{ \AA}$. Если $c = 6$, то $r = 2,74 \text{ \AA}$. Приведенный метод расчета хотя и нагляден, но, конечно, слишком упрощен. При точных выводах необходимо учитывать тот факт, что каждый ион оказывает определенное влияние на все молекулы растворителя в системе.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При изучении статики и кинетики взаимодействий ионов и молекул в растворе часто возникает необходимость знать, как диэлектрическая проницаемость растворителя зависит от температуры при постоянном давлении. Мы вынуждены в этом разделе ограничиться лишь кратким анализом опытных данных, хотя теория рассматриваемого явления очень интересна [46]. Аберг [47], исследуя несколько жидкостей, нашел, что для всех них справедливо выражение $D = D_0 e^{-T/190}$. Однако в более поздней работе указывается, что коэффициент при T в экспоненте, а также D_0 для разных жидкостей [48] имеют различные значения. Уравнение

$$D = D_0 e^{-LT} \quad (62)$$

оказалось пригодным с достаточной степенью точности для всех исследованных до сих пор жидкостей. Здесь будет рассмотрена главным образом вторая эмпирическая константа из двух входящих в это уравнение:

$$\left(\frac{d \ln D}{dT} \right)_P = -L. \quad (62a)$$

Очевидно, что она имеет размерность, обратную температуре. В табл. 20 приведены численные значения диэлектрической проницаемости для неко-

Таблица 20

Диэлектрические проницаемости жидкостей при различных температурах

Жидкость	D_0	$D_{298,16^\circ}$	$L \times 10^3$	$(1/L)_K$	$1-LT$
$C_6H_5CH_3$	2,86	2,340	0,673	1486	+0,799
$n-C_6H_{14}$	2,33	1,885	0,714	1401	+0,788
CCl_4	2,88	2,238	0,843	1187	+0,748
C_6H_6	2,95	2,272	0,876	1142	+0,739
C_6H_5Cl	15,52	6,555	2,89	346	+0,138
$CHCl_3$	12,0	4,45	3,33	300	+0,007
$C_6H_5COCH_3$	60,2	17,7	4,1	244	-0,223
$(CH_3)_2CO$	120,4	30,3	4,63	216	-0,380
H_2O	311,17	78,53	4,63	216	-0,380
C_2H_5Br	39,45	9,128	4,91	204	-0,462
$C_6H_5OCH_3$	19,97	4,24	5,20	192	-0,550
$C_6H_5NO_2$	164,7	34,85	5,21	192	-0,553
CH_3OH	157,6	31,6	5,39	186	-0,607
C_2H_5OH	146,0	14,3	6,02	166	-0,795
HCl	34,67	4,97	6,52	153	-0,944
$(CH_3)_3COH$	127,9	9,268	8,80	114	-1,623

торых типичных жидкостей, рассчитанные главным образом из данных Акерлофа и частично из данных Моргана и Смита [49]. От того, является ли растворитель ионизирующей средой или нет, зависит, по-видимому, будет ли $1/L$ больше или меньше температуры, при которой измерена степень диссоциации на ионы. Особенно показателен тот факт, что $1 - LT$ при обычной температуре имеет разные знаки для различных жидкостей.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

Электростатическая теория позволяет объяснить энергии и энтропии образования ионов при условии, что ион можно рассматривать как проводящую или непроводящую сферу радиуса r_i , а растворитель — как однородную среду с неизменяющейся диэлектрической проницаемостью D [50]. Что касается первого предположения, то оно еще допустимо, а второе, конечно, неправильно. Поэтому следует ожидать, что в лучшем случае получится лишь качественное согласие теории с опытом.

Пусть сфера вначале имеет положительный заряд e , малый по сравнению с зарядом протона. Работа, затрачиваемая на перенесение бесконечно малого заряда de из бесконечности в точку, находящуюся на расстоянии r_i от центра сферы, равна $e de/D r_i$. Общая работа переноса зарядов, которые в сумме составят заряд e_i , равна

$$\int_{e=0}^{e=e_i} e de/D r_i = e_i^2/2D r_i.$$

Если все N_i ионов независимо заряжаются таким обратимым образом, то увеличение свободной энергии системы по сравнению с такой же системой, содержащей незаряженные частицы, будет равно

$$G_e = N_i e_i^2 / 2D r_i. \quad (63)$$

Эту величину часто называют борновской энергией заряжения. Из формулы Гиббса — Гельмгольца следует, что соответствующее увеличение теплосодержания составляет

$$H_e = \frac{N_i e_i^2}{2D r_i} (1 - LT), \quad (64)$$

где L — эмпирическая константа в уравнении Абега (62). Увеличение энтропии при переносе заряда

$$S_e = - \frac{N_i e_i^2 L}{2D r_i}, \quad (65)$$

по-видимому, связано с тем, что диэлектрическая проницаемость изменяется с температурой. Поскольку L — эмпирическая положительная константа, то S_e должна быть отрицательной для всех ионов. Изменения G , H и S , связанные с переходом ионов из одной среды (D_1, L_1) в другую (D_2, L_2), можно найти по разности соответствующих величин. Так, например, увеличение теплосодержания при переходе ионов из раствора в вакуум ($D = 1$; $L = 0$) равно

$$\Delta H_e = H_e^{\text{вакуум}} - H_e^{\text{раств}} = \frac{N_i e_i^2}{2r_i} \left[1 - \left(\frac{1-LT}{D} \right) \right], \quad (66)$$

а увеличение энтропии

$$\Delta S_e = S_e^{\text{вакуум}} - S_e^{\text{раств}} = \frac{N_i e_i^2 L}{2D r_i}. \quad (67)$$

Уравнение (66) качественно выполняется для сравнительно малых ионов, которые требуют больших теплот выделения. Однако давно известно [51], что оно не дает количественного согласия с опытными данными.

Для воды при 25° С имеем $D = 78,53$, $L = 4,63 \cdot 10^{-3}$ и $1 - LT = -0,380$. Выражение в квадратных скобках уравнения (66) оказывается равным 1,00484. Следовательно, если выразить ΔH^0 в ккал/моль, то

$$r_i(\text{Å}) = 165,7/\Delta H^0. \quad (68)$$

Используя найденное Фаянсом оценочное значение ΔH^0 , для ионов щелочных металлов и фтора получим величины $r_i(\text{Å})$, которые на 0,38 Å больше ионных радиусов в кристалле (см. табл. 17, столбец 5). В теории электрострикции [52] это увеличение принимается равным 0,53 Å. Эмпирический метод определения этой величины по графикам зависимости обратной величины ΔG_e от радиусов ионов в кристалле дает для всех ионов грубое среднее значение [53] 0,65 Å или 0,1 Å для одновалентных катионов и 0,85 Å для одновалентных анионов, если их рассматривать отдельно [54]. Таким образом, теория Борна является хорошим первым приближением, конечно, если не считать, что в качестве эффективных радиусов ионов принимаются величины, которые, как указали Или и Эванс [55], превышают «радиусы» в кристалле на половину диаметра молекул воды или атома кислорода. Улучшение простой электростатической теории может заключаться в рассмотрении кварцеподобной [56] структуры воды вместо однородного диэлектрика. При этом необходимо ввести дополнительные энергетические члены, учитывающие взаимодействие иона с диполями растворителя, и межмолекулярное отталкивание, возрастающее при изменении ориентации диполей растворителя вблизи иона.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ

В среде с диэлектрической проницаемостью D электростатическая энергия изолированной пары ионов, обладающих определенными зарядами и радиусами и находящихся друг от друга на расстоянии a , равна

$$u = \frac{e_i^2}{2Dr_i} + \frac{e_j^2}{2Dr_j} + \frac{e_i e_j}{Da}.$$

Возрастание энергии такой системы при увеличении расстояния между ионами от максимально близкого до бесконечности равно

$$\Delta u = u_{a=\infty} - u_{a=r_i+r_j} = -\frac{e_i e_j}{D(r_i+r_j)}. \quad (69)$$

Найденную таким образом величину статического взаимодействия естественно включить в выражение для общей энергии диссоциации молекулы на ионы. Таким образом, стандартное увеличение химического потенциала процесса диссоциации запишется следующим образом:

$$\Delta \mu^0 = \Delta \mu_n^0 - e_i e_j / D(r_i + r_j).$$

Первый член в правой части уравнения учитывает все неэлектростатические виды энергии, входящие в стандартное изменение химического потенциала. Так как $\Delta \mu^0 = -kT \ln K$, то

$$\ln K = \ln K^0 + e_i e_j / D(r_i + r_j) kT$$

или, переходя к валентностям,

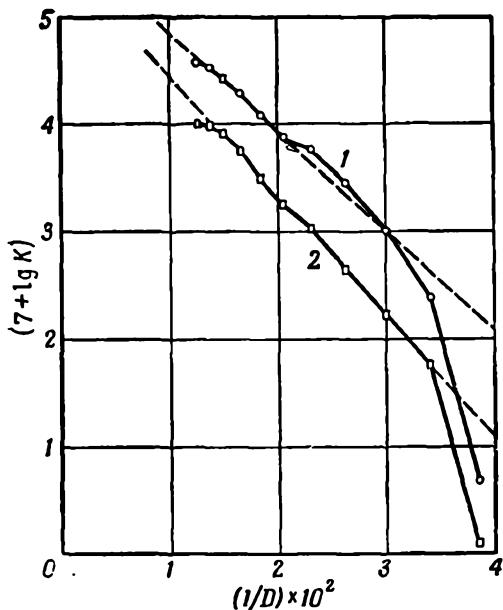
$$\ln K = \ln K^0 + z_i z_j e^2 / D(r_i + r_j) kT. \quad (70)$$

Произведение $z_i z_j$ всегда отрицательно, а поэтому логарифм константы диссоциации должен линейно убывать с ростом $1/D$:

$$\left[\frac{d \ln K}{d(1/D)} \right]_T = \frac{z_i z_j e^2}{(r_i + r_j) kT}.$$

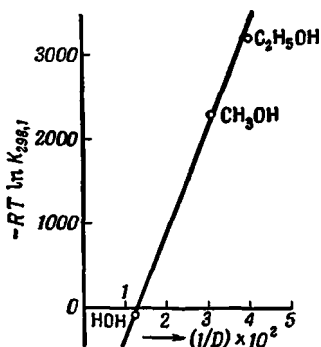
Эти рассуждения были вначале использованы при решении задачи о распределении отдельных ионов между двумя растворителями [57]. Для проверки

уравнения (69) отложим опытные значения констант диссоциации двух кислот в смеси растворителей [58] как функцию приближенно вычисленной обратной величины диэлектрической постоянной (рис. 13). Таким образом, рассмотренная теория может объяснить примерно стократное изменение K .



Р и с. 13. Константы диссоциации в смесях этилового спирта с водой при $298,1^\circ \text{K}$ (данные Годлевского).

1 —циануксусная кислота; 2—салициловая кислота.



Р и с. 14. Зависимость логарифма константы диссоциации нитрата серебра от $1/D$ для различных растворителей (данные Дэвиса).

Годлевский в своей работе определял значения констант диссоциации кондуктометрическим методом. Он не измерял эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, а использовал данные Эйлера. Найденные из линейной части кривых значения $r_i + r_j$ оказались для салициловой кислоты равными $2,30 \text{ \AA}$ и для циануксусной кислоты — $2,81 \text{ \AA}$. Более глубокая проверка теории Бьеррума была проведена в более поздних работах по электропроводности, например в работе Дэвиса [50] по определению констант диссоциации нитрата серебра в воде (табл. 21). Из наклона прямой на рис. 14 можно найти, что величина $r_i + r_j$ равна $2,68 \text{ \AA}$, и это хо-

Таблица 21

Константы диссоциации нитрата серебра в различных средах при 25°C

Растворитель	$K \times 10^5$, г-моль/л	$\Delta G^\circ = -RT \ln K$, кал/г-моль
НОН	1170	-95
CH_3OH	20,5	+2297
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4,42	+3210

рошо согласуется с суммой стоксовских радиусов, которая равна (согласно табл. 11) $2,72 \text{ \AA}$. Уравнение (70) при использовании радиусов, определенных из подвижностей ионов, может объяснить 265-кратное изменение констант диссо-

циации в этих отчасти схожих между собой гидроксильных средах. В свете теории Бьеррума, данные ряда работ по диссоциации органических кислот и оснований в этих трех растворителях рассмотрены Уайн-Джонсом [60].

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Многие свойства ионов в растворе можно выразить через межмолекулярные силы, при этом не возникает необходимости прибегать к представлениям об электрическом заряде или радиусах ионов. Если ион с зарядом ze окружен s одинаковыми молекулами растворителя, находящимися на расстоянии a от центра иона, то при условии, что энергия отталкивания обратно пропорциональна девятой степени расстояния, энергия взаимодействия будет равна

$$u = c(Aa^{-9} - Ba^{-4} - Ca^{-2}). \quad (71)$$

Константы B и C выражаются через поляризуемость α и дипольный момент μ молекулы растворителя. Для воды они равны

$$B = \frac{1}{2} \alpha (ze)^2 = z^2 \cdot 1,643 \cdot 10^{-43} \text{ эрг} \cdot \text{см}^4$$

$$C = ze\mu = z \cdot 8,76 \cdot 10^{-28} \text{ эрг} \cdot \text{см}^2.$$

Из условия равновесия получим

$$A = (4/9) Ba_0^5 + (2/9) Ca_0^7, \quad (72)$$

где a_0 — расстояние, соответствующее состоянию с минимумом энергии, для которого

$$-u_0 = c \left(\frac{5}{9} \frac{B}{a_0^6} + \frac{7}{9} \frac{C}{a_0^8} \right). \quad (73)$$

Так как конец молекулы воды, обращенный к катиону, весьма похож на ион фтора, можно принять для константы отталкивания A значение, характерное для взаимодействия иона фтора с различными катионами в кристаллах. Тогда уравнение (72) можно решить относительно a_0 . При этом получают предварительные значения a_0 , приведенные в третьем столбце табл. 22. Дальнейшее

Таблица 22

Приближенные значения расстояний между ионом и молекулой воды, определенные по известным величинам силовых констант

Ион	$A \times 10^{42}$, эрг·см ⁴	$a_0 \times 10^8$, см	c
Na ⁺	6,3	2,13	3,7
K ⁺	28,4	2,73	5,2
Rb ⁺	49,4	2,96	5,6
Cs ⁺	90,3	3,24	6,2

уточнение невозможно без знания координационного числа s . Исключая B из уравнений (72) и (73), найдем

$$c = \frac{-u_0}{\frac{5}{4} \frac{A}{a_0^6} + \frac{1}{2} \frac{C}{a_0^8}}. \quad (74)$$

Если отождествить $-u_0$ с опытным значением изменения теплосодержания ΔH процесса выделения иона из раствора (см. табл. 17), то получаются предварительные координационные числа, приведенные в табл. 22. Эти числа позволяют предполагать, что c равно 4 для Na^+ и 6 для других катионов. Поскольку мы теперь связали себя опытным значением $-u_0$, можно решить

Таблица 23

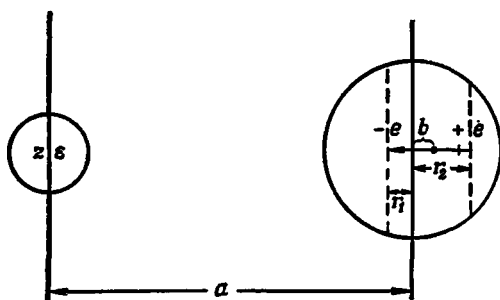
Равновесные расстояния между одновалентными катионами и молекулами воды, вычисленные на основании экспериментальных значений теплот выделения [уравнение (73)]

Катион	$-\Delta H$, ккал/г-ион	c	$a_0 \times 10^8$, см
H^+	258	4	1,545
Li^+	118	4	2,09
Na^+	94,5	4	2,29
Na^+	94,5	6	2,72
K^+	75	6	2,97
Rb^+	69	6	3,12
Cs^+	62	6	3,28

уравнение (73) относительно a_0 , рассматривая его как квадратное по отношению к a_0^2 . Некоторые уточненные значения приведены в табл. 23, из которой можно заметить, что a_0 для ионов металлов больше, чем для иона водорода, на величину, близкую к радиусу ионов в кристаллах. Однако этого недостаточно для теоретического объяснения опытных значений ΔH . Таким образом, задача заключается в том, чтобы при сделанных допущениях теоретически рассчитать ΔH . Это можно сделать

согласно рассмотренным методам с учетом как взаимного отталкивания диполей молекул растворителя, окружающих ион, так и добавочных индукционных эффектов, обусловленных действием отдаленных молекул растворителя. Теоретические и опытные данные в этом случае согласуются с точностью до 5% [61]. Два аспекта теории требуют кратких комментариев.

Так как центр молекулы растворителя не совпадает с центром диполя, то последний член в уравнении (71) следует преобразовать. Обозначим через a



Р и с. 15 Схема взаимодействия иона с диполем.

(рис. 15) расстояние между центром катиона с зарядом ze и центром молекулы растворителя. Кроме того, будем считать, что заряд $-e$ помещен на расстоянии r_1 левее центра молекулы, а заряд $+e$ помещен на расстоянии r_2 правее центра. Тогда энергия взаимодействия зарядов будет равна

$$\varphi_+ = \frac{ze(-e)}{a-r_1} + \frac{ze(+e)}{a+r_2} = -\frac{zee(r_1+r_2)}{a^2} \left(1 - \frac{r_1}{a}\right)^{-1} \left(1 + \frac{r_2}{a}\right)^{-1}.$$

Ограничиваясь двумя первыми членами разложения выражений, стоящих в скобках, в ряды и учитывая, что $\mu = e(r_1 + r_2)$, получим

$$\varphi_+ = -\frac{ze\mu}{a^2} \left(1 - \frac{r_2 - r_1}{a}\right).$$

Если обозначить через b расстояние между центром молекулы и центром ее диполя, то

$$r_1 + b = r_2 - b,$$

или

$$r_2 - r_1 = 2b.$$

Энергия взаимодействия катиона с одной молекулой растворителя равняется

$$\varphi_+ = -\frac{z_+ e \mu}{a^2} \left(1 - \frac{2b}{a} \right),$$

Аналогичный расчет энергии взаимодействия аниона с одной молекулой растворителя приводит к выражению

$$\varphi_- = +\frac{z_- e \mu}{a^2} \left(1 + \frac{2b}{a} \right).$$

Таким образом, разность энергий взаимодействия одновалентного катиона ($z_+ = +1$) и одновалентного аниона ($z_- = -1$) с общим расстоянием a составит

$$\varphi_+ - \varphi_- = \frac{4e\mu b}{a^3}. \quad (75)$$

Если, кроме того, эти два иона имеют одинаковые координационные числа, то разность их потенциальных энергий будет в c раз больше. При использовании в основном уравнении условия минимума энергии необходимо ввести множитель $^{3/4}$; в таком случае получится соотношение

$$|-u_0^-| - |-u_0^+| = \frac{3e\mu c b}{a_0^3}, \quad (76)$$

которое можно непосредственно использовать для вычисления разности теплот гидратации ионов, имеющих численно одинаковую, но противоположную по знаку валентность. Данные табл. 19 показывают, что парциальные молярные объемы ионов фтора и натрия в воде близки друг к другу. Теплота, выделяющаяся при растворении аниона, на 23,5 ккал/моль больше, чем соответствующая теплота для катиона (см. табл. 17). Из табл. 22 находим, что при $c = 4 \text{ \AA}$ и $a_0 = 2,29 \text{ \AA}$ $b = 0,19 \text{ \AA}$, а при $c = 6 \text{ \AA}$ и $a_0 = 2,72 \text{ \AA}$ получим $b = 0,21 \text{ \AA}$. Таким образом, рассматриваемый эффект можно оценить количественно, если предположить, что центр диполя в молекуле воды смещен на 0,2 \text{ \AA} относительно ее геометрического центра.

СРАВНЕНИЕ ДВУХ РАССМОТРЕННЫХ ТЕОРИЙ

Согласно уравнению (63), энергия гидратации ионов определяется их радиусами r_i , которые не зависят от природы растворителя и близки к радиусам ионов в кристаллах. Расчет энергии гидратации правилен только в пределах сделанных допущений. Энергия гидратации определяется, согласно уравнению (73), минимальным межмолекулярным расстоянием a_0 между ионом и молекулой растворителя и является функцией поляризуемости и дипольного момента этой молекулы. Поскольку в обоих случаях вычисляется одна и та же величина, то можно приравнять оба эти выражения. Чтобы найти формальное соотношение между r_i и a_0 , достаточно положить b равным нулю и пренебречь известным различием, существующим между изоэлектронными противоположно заряженными ионами. Таким образом, получим

$$\frac{1}{r_i} = \frac{c}{9a_0} \left(\frac{5\alpha}{a_0^3} + \frac{14\mu}{ze a_0} \right). \quad (77)$$

Использование величин a_0 , даваемых теорией межмолекулярных сил, приводит к значениям r_i , которые удовлетворительно согласуются с эмпирически найденными. Заметим также, что, согласно уравнению (66), теплота выделения иона должна изменяться пропорционально квадрату заряда, в то время как по уравнению (73) эта величина, если пренебречь взаимодействием наведенного диполя, оказывается пропорциональной первой степени заряда. Энергия взаимодействия наведенного диполя составляет 25% от общей энергии при a_0 , равном 2 Å, и только 6% при a_0 , равном 3 Å. В одном из современных обзоров опытных данных [62] найдено, что стандартную энтропию для ионов 34 видов можно выразить эмпирической формулой:

$$S_i^0 = 47 - 154 |z| / (r_i + 1,3)^2,$$

где S_i^0 — энтропия в *кал/моль·град*, z — величина валентности, а r_i — «радиус» иона в кристалле, согласно оценке Полинга (см. упражнение 8).

ИОН ВОДОРОДА

Ион водорода в водном растворе ведет себя во всех отношениях аномально. Прежде всего это относится к частоте его колебаний в оболочке молекул воды, которую легко можно определить из уравнения (71); эта частота оказывается равной 3370 см^{-1} или $1,01 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$, так что для водородного иона остаточная энергия $(^{3/2})N_0 h \nu$ равна не менее чем $14,42 \text{ ккал}$, и она должна учитываться при всех расчетах его стабильности. Если принять это положение, то остается еще одна трудность, которая сводится к следующему. Используя поляризуемости жидкой воды и иона кислорода, можно получить приводимые ниже значения минимального межмолекулярного расстояния (в ангстремах) и энергии выделения иона из раствора (в *ккал/моль*):

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,444 \cdot 10^{-24}; & a_0 &= 1,73; & -u_0/c &= 28,6; \\ \alpha &= 1,016 \cdot 10^{-24}; & a_0 &= 1,75; & -u_0/c &= 25,8. \end{aligned}$$

Хотя рассматриваемые в отдельности значения a_0 и u_0 кажутся вполне приемлемыми, они взаимно противоречивы, так как для объяснения наблюдаемой теплоты выделения необходимо принять, что s примерно равно 12. При любой модели гидратированного иона водорода молекулы воды должны быть сжаты до невероятных пределов. Выход из этой трудности был предложен Шерманом, который рассчитал при помощи кругового процесса тепловой эффект следующей реакции в газовой фазе:



Это настолько большая величина, что моногидрат иона водорода следует считать особенно устойчивым. Согласно Шерману, теплота выделения этого иона (85 ± 11) близка к теплоте выделения иона аммония (72 ± 11). Верхний предел $s = 3,7$ или 4, если округлить до ближайшего целочисленного значения. Нижний предел $s = 2,6$. Таким образом, выделение иона водорода из раствора в газовую фазу можно представить в виде двухстадийного процесса. На первой стадии ион гидроксония освобождается от молекул растворителя и переходит в газовую фазу, конечно, совместно с анионом, например с Cl^- . Дальнейшая дегидратация $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ или HCl , H_2O происходит в газовой фазе.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С УЧЕТОМ МЕЖИОННОГО ПРИТЯЖЕНИЯ

Принципиальная разница между ионными кристаллами, такими, например, как хлористый натрий, и неполярными твердыми веществами, подобными кристаллическому неону, обуславливается наличием кулоновского взаимо-

действия. Оно также является причиной различия растворов электролитов и неэлектролитов. Очевидно, первым требованием любой теории растворов электролитов является оценка той доли общей энергии, которую составляет кулоновское взаимодействие всех возможных пар ионов. Проблема математически весьма сложна. С помощью теоремы вириала [63] она была решена строго, но с точностью до некоторого неопределенного множителя, весьма близко к единице. Использование закона Больцмана упрощает решение проблемы [64]. Содержание этих ранних теорий можно сформулировать следующим образом.

Объединяя больцмановский закон распределения с кулоновским выражением для энергии взаимодействия двух ионов, находящихся на расстоянии a друг от друга в среде с диэлектрической проницаемостью D , получим следующее выражение для концентрации катионов или анионов на расстоянии a от данного катиона:

$$n_+ = ne^{-e^2/DakT}$$

и

$$n_- = ne^{+e^2/DakT},$$

где n — объемная концентрация любого из ионов в растворе одно-одновалентного электролита. При относительно больших расстояниях, с которыми только и приходится иметь дело, закон распределения принимает вид линейной функции:

$$n_+ = n \left(1 - \frac{e^2}{DakT} \right)$$

и

$$n_- = n \left(1 + \frac{e^2}{DakT} \right).$$

Общее число катионов, окружающих данный катион, будет равно

$$N_+ = 4\pi n \int \left(1 - \frac{e^2}{DakT} \right) a^2 da.$$

Математически верхний предел равен бесконечности, а нижний — нулю. Физически как верхний предел a_∞ , так и нижний предел a_0 , имеют реальные значения, определяемые природой раствора. Следовательно,

$$N_+ = 4\pi n \left[\frac{a^3}{3} - \frac{e^2 a^2}{2DkT} \right]_{a=a_0}^{a=a_\infty}.$$

Если пренебречь a_0 по сравнению с a_∞ , то получим

$$N_+ = \frac{4}{3} \pi n a_\infty^3 \left(1 - \frac{3e^2}{2Da_\infty kT} \right)$$

и аналогично

$$N_- = \frac{4}{3} \pi n a_\infty^3 \left(1 + \frac{3e^2}{2Da_\infty kT} \right).$$

Для того чтобы сохранилась электрическая нейтральность системы в целом, число анионов, окружающих один катион, должно превосходить число окружающих катионов на единицу, т. е.

$$N_- - N_+ = 1.$$

Это условие приведет к значению a_∞ , равному

$$a_\infty = \left(\frac{DkT}{4\pi n e^2} \right)^{1/2}.$$

Энергия взаимодействия данного катиона со всей системой будет равна

$$u' = \int_0^{a_\infty} \left(\frac{\varepsilon^2}{Da} n_+ - \frac{\varepsilon^2}{Da} n_- \right) 4\pi a^2 da$$

или после интегрирования в тех же пределах

$$u' = -\frac{2\varepsilon^2}{D} \left(\frac{4\pi n \varepsilon^2}{DkT} \right)^{1/2}.$$

Средняя потенциальная энергия отдельного катиона составит

$$u = -\frac{\varepsilon^2}{D} \left(\frac{4\pi n \varepsilon^2}{DkT} \right)^{1/2}. \quad (78)$$

Если обозначить через κ выражение

$$\kappa = \left(\frac{8\pi n \varepsilon^2}{DkT} \right)^{1/2}, \quad (79)$$

то в результате получится

$$u = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon^2 \kappa}{D}. \quad (80)$$

Это выражение, умноженное на $\sqrt{\pi}/2$, соответствует уравнению Мильнера, которое он с успехом использовал для объяснения осмотического давления водных растворов электролитов [65]. Из дальнейшего будет видно, что множитель $2^{-1/2}$ в уравнении (80) излишен.

Плотность заряда в точке, находящейся по соседству с данным ионом, в которой электрический потенциал равен ψ , может быть приближенно определена по закону Больцман

$$\Pi = -\frac{2n\varepsilon^2\psi}{kT}, \quad (II,20)$$

где n , как и раньше, — объемная концентрация ионов того или иного вида. Наиболее прямой метод [66] определения ψ заключается в решении уравнения Пуассона

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi}{D}\Pi, \quad (81)$$

где за D принимается истинная диэлектрическая проницаемость. Благодаря сферической симметрии кулоновского поля оператор Лапласа

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

принимает более простую форму:

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2(\psi r)}{\partial r^2},$$

а уравнение Пуассона приобретает вид

$$\frac{\partial^2(\psi r)}{\partial r^2} = -\frac{4\pi r \Pi}{D}. \quad (82)$$

После подстановки выражения Больцмана для электрической плотности Π получим

$$\frac{\partial^2(\psi r)}{\partial r^2} = \kappa^2(\psi r). \quad (83)$$

Переменная κ играет важную роль в теории Мильнера — Дебая. Как можно видеть, она пропорциональна квадратному корню из концентрации ионов или в случае полной диссоциации квадратному корню из концентрации электролита. Величина κ зависит также от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры раствора. Некоторые иллюстративные значения величины $1/\kappa$, имеющей размерность длины, приведены в табл. 24. Для большей общности изложения можно определить κ через заряды и концентрации всех присутствующих видов ионов в следующей форме:

$$\kappa = \left(\frac{4\pi \sum n_i e_i^2}{DkT} \right)^{1/2}. \quad (84)$$

Общее решение уравнения (83) имеет вид

$$\psi = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} - \frac{Be^{+\kappa r}}{r}, \quad (85)$$

что можно легко проверить, проведя два последовательных дифференцирования ψ по r . Частные решения находятся путем использования соответствующих граничных условий. Так, например, чтобы сделать ψ равным нулю, когда r равно бесконечности, достаточно предположить, что B равно нулю, хотя есть и другие способы удовлетворить этому условию. Для растворов с концентрацией, равной нулю ($\kappa = 0$), ψ должно определяться формулой Кулона e/Dr , где e — величина заряда в центре ($r = 0$). Следовательно, $A = e/D$ и соответственно

$$\psi = \frac{e}{Dr} e^{-\kappa r}. \quad (86)$$

Считая по-прежнему B равным нулю, можно использовать в качестве нижнего предела для ψ условие, согласно которому при некотором малом значении r_i напряженность поля $-d\psi/dr$ эквивалентна кулоновскому выражению e/Dr^2 . В этом случае легко видеть, что

$$\psi = \frac{e}{Dr} \frac{1}{1 + \kappa r_i} e^{-\kappa(r-r_i)}. \quad (87)$$

Другие решения общего уравнения можно получить, если допустить, что диэлектрическая постоянная является функцией r . Найденных здесь двух простых решений достаточно для наших целей: первого — для непосредственного использования, а второго — для объяснения электрофореза.

Общее количество электричества, окружающего центральный ион с зарядом $+e$, согласно уравнению (82), равно

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 dr = - \int_0^\infty D \frac{\partial^2(\psi r)}{\partial r^2} r dr.$$

Используя любые из приведенных выше выражений для ψr и указанное в приложении 1 табличное значение интеграла, найдем, что интеграл равен $-e$, а это согласуется с требованием электрической нейтральности. Нижний предел по r в первом случае равен нулю, а во втором — r_i .

Чтобы получить выражение для средней электростатической энергии иона, находящегося в среде других ионов, распределенных согласно закону Больцмана, воспользуемся вначале простейшим выражением для ψ . Заметим,

Таблица 24

$(1/\kappa) \cdot 10^8$ см для одно-одновалентных электролитов при 298,1° К

Концентрация электролита, г-моль/л	Гексан (D = 1,891)	Ацетон (D = 31,0)	Вода (D = 80,0)
1,0	0,47	1,90	3,05
0,1	1,48	5,99	9,63
0,01	4,68	18,95	30,45
0,001	14,80	59,94	96,32
0,0001	46,81	189,5	304,5

что аналитически это выражение не имеет максимума; физически существует некоторое максимальное значение, соответствующее наименьшему возможному значению r , которое обозначается через r_i .

Поступим так же, как и при рассмотрении изолированного иона по Борну, а именно предположим, что центральный ион имеет вначале положительный заряд e , который должен быть много меньше заряда протона e . По определению, электрический потенциал в какой-либо точке равен работе, которую надо совершить, чтобы перенести единицу положительного заряда из бесконечности в эту точку. Работа, затрачиваемая на перенос элементарного заряда de на расстояние r_i от заряда e , таким образом, будет равна ψde . Суммарная работа, затрачиваемая на перенос зарядов, составляющих в сумме на этой сфере величину e_i , будет равна

$$\int_{e=0}^{e=e_i} \frac{e}{Dr_i} e^{-\kappa r_i} de.$$

Если считать величину κ не зависящей от e , то в результате получится $(e_i^2/2Dr_i) \exp(-\kappa r_i)$. Если, однако, проводить процесс заряжения обратимо в присутствии всех других ионов, то необходимо принять во внимание, что величина κ пропорциональна e [уравнение (48)] и что она в растворе с постоянной концентрацией возрастает пропорционально увеличению зарядов различных ионов. Так как процесс заряжения ионов, проводимый при этих условиях, обратим, то интегрируемое выражение можно приравнять средней свободной электростатической энергии на ион. Тогда, произведя интегрирование, найдем, что

$$\frac{A_i}{N_i} = \frac{1}{Dr_i} \left(\frac{e_i}{\kappa r_i} \right)^2 [1 - (1 + \kappa r_i) e^{-\kappa r_i}]. \quad (88)$$

Разлагая экспоненту в ряд, получим

$$\frac{A_i}{N_i} = \frac{e_i^2}{Dr_i} \left[\left(1 - \frac{1}{2!}\right) - \left(\frac{1}{2!} - \frac{1}{3!}\right) \kappa r_i + \left(\frac{1}{3!} - \frac{1}{4!}\right) (\kappa r_i)^2 - \dots \right].$$

Если ограничиться только двумя членами, то

$$A_i = N_i \left(\frac{e_i^2}{2Dr_i} - \frac{e_i^2 \kappa}{3D} \right). \quad (89)$$

Первый член этого выражения определяет ту часть свободной энергии, которая вносится каждым ионом согласно теории Борна [уравнение (63)]. Второй член, имеющий противоположный знак, описывает уменьшение электрической свободной энергии, возникающее благодаря совместному действию законов Кулона и Больцмана.

Уравнение (89) — основное уравнение теории электролитов, учитывающей межионное взаимодействие. Остается отметить, что здесь не делается различия между свободной энергией Гельмгольца A и свободной энергией Гиббса G , что приблизительно эквивалентно допущению несжимаемости растворителя. Другая трактовка процесса заряжения была дана Гюнтельбергом (см. упражнение 27).

Прибавляя долю, вносимую в свободную энергию поступательным движением, и пренебрегая частью свободной энергии ионов, связанной с их внутренними движениями, получим выражение для свободной энергии ионов в растворе:

$$A = \sum N_i kT \ln \left[\frac{N_i}{(2\pi m_i kT)^{3/2} V e} \right] + \sum \frac{N_i e_i^2}{2Dr_i} - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa}{3D}. \quad (90)$$

Основание натуральных логарифмов обозначено буквой e без индекса. Три члена правой части уравнения описывают свойства ионов, которые связаны соответственно с именами Вант-Гоффа, Борна и Дебая. В этом разделе рассматривались главным образом второй и третий члены, суммарно составляющие электростатическую компоненту свободной энергии:

$$A_e = \sum \frac{N_i e_i^2}{2Dr_i} - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa}{3D}. \quad (91)$$

Согласно рассмотренным в гл. VI методам, для общей электростатической энергии получим

$$E_e = -T^2 \left[\frac{d(A/T)}{dT} \right]_{v, N_i, N_j, \dots} = \sum \frac{N_i e_i^2}{2Dr_i} (1 - LT) - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa}{2D} (1 - LT) \quad (92)$$

и для электростатической энтропии

$$S_e = \frac{E_e - A_e}{T} = - \sum \frac{N_i e_i^2 L}{2Dr_i} - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa}{6DT} (1 - 3LT). \quad (93)$$

Здесь L — константа уравнения Абега для растворителя. Диэлектрическую проницаемость можно определить с помощью уравнения

$$k^2 = \frac{4\pi \sum N_i e_i^2}{VDkT}, \quad (84)$$

что приводит к следующим формам уравнений для энергии и энтропии

$$A_e = \sum \frac{N_i e_i^2}{2Dr_i} - \frac{V\kappa^3}{12\pi} kT, \quad (91a)$$

$$E_e = \sum \frac{N_i e_i^2}{2Dr_i} (1 - LT) - \frac{V\kappa^3}{8\pi} kT (1 - LT), \quad (92a)$$

$$S_e = - \sum \frac{N_i e_i^2 L}{2Dr_i} - \frac{V\kappa^3}{24\pi} k (1 - 3LT). \quad (93a)$$

Можно заметить, что часть общей энергии, связанную с неравномерным распределением ионов, можно определить делением общего объема раствора v на равные элементарные объемы величиной $\pi(2/\kappa)^3$, в каждой из которых средняя энергия ионов равна kT .

Так как электростатическая свободная энергия при больших разведениях пропорциональна κ , то она должна изменяться пропорционально квадратному корню из ионной концентрации. Подобным же образом должны изменяться и многие свойства растворов, зависящие от свободной энергии. Некоторые из этих свойств рассмотрены ниже.

1. Коэффициенты активности. Химический потенциал i -го иона, согласно уравнению (90), равен

$$\mu_i = \left(\frac{dA}{dN_i} \right)_{T, v, N_j, \dots} = kT \ln \left[\frac{N_i}{(2\pi m_i kT)^{3/2} V} \right] + \frac{e_i^2}{2Dr_i} - \frac{e_i^2 \kappa}{2D}. \quad (94)$$

Или, объединив все величины, не зависящие от концентрации, в член μ_i^0 и выразив концентрацию в молях на литр, получим

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln c_i - \frac{e_i^2 \kappa}{2D}. \quad (95)$$

Сравнивая это выражение с уравнением для определения коэффициента активности γ_i

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln c_i + kT \ln \gamma_i, \quad (96)$$

можно видеть, что

$$\ln \gamma_i = -\frac{e_i^2 \kappa}{2DkT}. \quad (97)$$

Этот результат согласуется с правилом Меланби. Для одно-одновалентных электролитов ($e_i = e$) в воде при 298,16° K ($D = 78,53$ и $e^2/DkT = 3,547 \text{ \AA}$) это уравнение можно представить в следующем виде, если концентрации выразить в молях на литр:

$$\lg \gamma_i = -0,5062c^{1/2}. \quad (98)$$

Экспериментальные данные показывают (табл. 25), что опытные значения приближаются к рассчитанным по этому уравнению по мере уменьшения концентрации до нуля. Этот вывод справедлив и для зависимостей других свойств

Таблица 25

Опытные и рассчитанные коэффициенты активности одно-одновалентных электролитов в воде при 298,1° K

с. М	γ (опытные данные)	γ (рассчитанные значения)
0,001	0,98	0,963
0,01	0,915	0,888
0,1	0,77	0,672

растворов электролитов от квадратного корня из концентраций (например, электропроводности), поэтому эти зависимости иногда рассматривают как предельные. Для солей, состоящих из ионов более высокой валентности, расхождение становится еще большим, найденные на опыте коэффициенты активности

оказываются, кроме того, специфичными для каждой соли и, как это следует из уравнения (97), зависят не только от концентрации (в одинаковом растворителе, при одной температуре). Прежде чем перейти к систематическому обсуждению коэффициентов активности электролитов, необходимо остановиться на одном из наиболее точных методов, который можно использовать для их измерения. Метод основан на определении парциального давления растворителя над раствором и в принципе заключается в следующем: согласно уравнению Гиббса—Дюгема для водного раствора с моляльной концентрацией электролита, равной m , имеем

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{VI}, 84)$$

или

$$55,51 d\mu_1 + m d\mu_2 = 0. \quad (99)$$

Давление пара воды над раствором приближенно определяется законом Рауля, что позволяет получить соотношение

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln x_1 + kT \ln \gamma_1 = \mu_1^0 + kT \ln a_1, \quad (100)$$

где x_1 — моляльная доля воды, γ_1 — коэффициент активности воды и a_1 — активность. Отсюда видно, что за стандартное состояние принято состояние чистой жидкости. Так как при рассматриваемых давлениях пара можно с уверенностью использовать закон идеальных газов, химический потенциал водяного пара, находящегося в равновесии с раствором, определяется уравнением

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln (p/p^0).$$

После исключения $\mu_1 - \mu_1^0$ получим

$$a_1 = x_1 \gamma_1 = p_1 / p. \quad (101)$$

Следовательно, вариация μ_1 при постоянной температуре равна

$$d\mu_1 = kT d \ln a_1. \tag{102}$$

К каждому из ионов растворенного вещества условно применимо уравнение той же формы, что и уравнение (96), но с использованием моляльностей:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + kT \ln m_+ + kT \ln \gamma_+,$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + kT \ln m_- + kT \ln \gamma_-.$$

Для полностью диссоциированного одно-одновалентного электролита ($m_+ = m_- = m$) средний коэффициент ионной активности γ_2 можно определить как $\gamma_2^2 = \gamma_+ \gamma_-$. Тогда

$$\mu_2 = \mu_+ + \mu_- = \mu_2^0 + 2kT \ln m + 2kT \ln \gamma_2 \tag{103}$$

и для вариации при постоянной температуре

$$d\mu_2 = 2kT d \ln m + 2kT d \ln \gamma_2. \tag{104}$$

Комбинируя уравнения (99), (102) и (104), получим

$$d \ln \gamma_2 = -d \ln m - (55,51/2m) d \ln a_1. \tag{105}$$

Это соотношение понадобится в дальнейшем. Члены, стоящие в правой части уравнения, можно определить из опытных данных по уравнению (101). Теперь для всей исследованной области необходимо представить $d \ln \gamma_2$ в виде некоторой удобной функции от m так, чтобы получить надежное значение $d \ln \gamma_2$ в интервале между моляльностью, равной нулю, и наименьшей моляльностью, исследованной экспериментально. Для этой операции были предложены различные арифметические приемы. Следует только отметить, что, чем уже область экстраполяции, тем лучше и что метод дает более точные результаты для точек, от которых проводилась экстраполяция. Некоторые точные результаты, полученные этим путем [67], приведены в табл. 26 и на рис. 16.

До сих пор речь шла только об одно-одновалентном электролите. Исследуем теперь электролит, одна молекула которого диссоциирует на ν_+ катионов валентности z_+ и ν_- анионов валентности z_- . Для $Al_2(SO_4)_3$ эти числа будут соответственно 2, +3, 3 и -2. Если ν — общее число частиц, получающихся при диссоциации одной молекулы, то

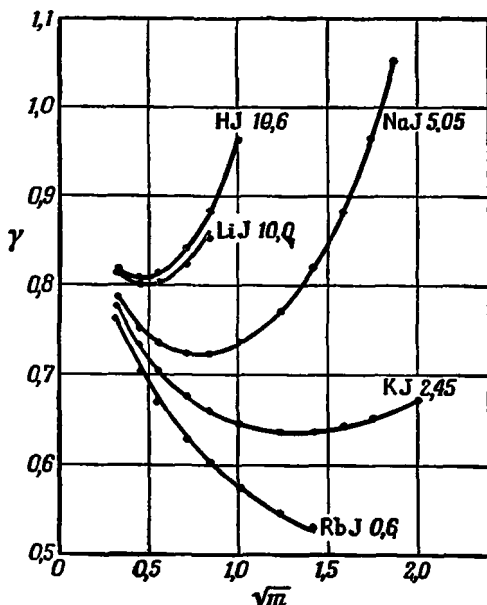
$$\nu_+ + \nu_- = \nu.$$

Из условия электронейтральности молекулы имеем

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0,$$

а следовательно,

$$\nu_- = \left(\frac{z_+}{z_+ - z_-} \right) \nu; \quad \nu_+ = - \left(\frac{z_-}{z_+ - z_-} \right) \nu.$$



Р и с. 16. Средние значения коэффициентов активности некоторых иодидов в воде при 298,16° К. Точки нанесены по опытным данным. Кривые рассчитаны по уравнению (129).

Таблица 26

Средние коэффициенты активности некоторых одно-одновалентных электролитов
в воде при 298,16° K
(по Робинсону и Стоксу)

<i>m</i>	HCl	HBr	HJ	HClO ₄	HNO ₃	LiOH	LiCl	LiBr	LiJ	LiClO ₄	LiNO ₃	LiAc
0,1	0,796	0,805	0,818	0,803	0,791	0,760	0,790	0,796	0,815	0,812	0,788	0,784
0,2	0,767	0,782	0,807	0,778	0,754	0,702	0,757	0,766	0,802	0,794	0,752	0,742
0,3	0,756	0,777	0,811	0,768	0,735	0,665	0,744	0,756	0,804	0,792	0,736	0,721
0,4	0,755	0,781	0,823	0,766	0,725	0,638	0,740	0,752	0,813	0,798	0,728	0,709
0,5	0,757	0,789	0,839	0,769	0,720	0,617	0,739	0,753	0,824	0,808	0,726	0,700
0,6	0,763	0,801	0,860	0,776	0,717	0,599	0,743	0,758	0,838	0,820	0,727	0,691
0,7	0,772	0,815	0,883	0,785	0,717	0,585	0,748	0,767	0,852	0,834	0,729	0,689
0,8	0,783	0,832	0,908	0,795	0,718	0,573	0,755	0,777	0,870	0,852	0,733	0,688
0,9	0,795	0,850	0,935	0,808	0,721	0,563	0,764	0,789	0,888	0,869	0,737	0,688
1,0	0,809	0,871	0,963	0,823	0,724	0,554	0,774	0,803	0,910	0,887	0,743	0,689
1,2	0,840	—	1,027	0,858	0,734	0,542	0,796	0,837	0,955	0,931	0,757	0,693
1,4	0,876	—	1,098	0,900	0,745	0,532	0,823	0,874	1,007	0,979	0,774	0,700
1,6	0,916	—	1,175	0,947	0,758	0,525	0,853	0,917	1,063	1,034	0,792	0,709
1,8	0,960	—	1,260	0,998	0,775	0,518	0,885	0,964	1,127	1,093	0,812	0,719
2,0	1,009	—	1,356	1,055	0,793	0,513	0,921	1,015	1,198	1,158	0,835	0,729
2,5	1,147	—	1,641	1,227	0,846	0,503	1,026	1,161	1,418	1,350	0,896	0,762
3,0	1,316	—	2,015	1,448	0,909	0,494	1,156	1,341	1,715	1,582	0,966	0,798
3,5	1,518	—	—	1,726	—	0,487	1,317	1,584	—	1,866	1,044	0,837
4,0	1,762	—	—	2,08	—	0,481	1,510	1,897	—	2,18	1,125	0,877
4,5	2,04	—	—	2,53	—	—	1,741	2,28	—	—	1,215	—
5,0	2,38	—	—	3,11	—	—	2,02	2,74	—	—	1,310	—
5,5	2,77	—	—	3,83	—	—	2,34	3,27	—	—	1,407	—
6,0	3,22	—	—	4,76	—	—	2,72	3,92	—	—	1,506	—
16,0	42,4	—	—	—	—	—	37,9	198,0	—	—	—	—

Если использовать для выражения концентраций моляльности, то для суммарного химического потенциала ионов, образованных из одной молекулы, получим

$$\begin{aligned} v_+ \mu_+ &= v_+ \mu_+^0 + v_+ kT \ln m_+ + v_+ kT \ln \gamma_+, \\ v_- \mu_- &= v_- \mu_-^0 + v_- kT \ln m_- + v_- kT \ln \gamma_-, \end{aligned}$$

где γ_+ и γ_- — коэффициенты ионной активности, которые становятся равными единице при бесконечном разбавлении раствора. При полной диссоциации m_+ и m_- для ионов равны моляльности соли m^* . Следовательно, химический потенциал соли равен

$$\mu_2 = \mu_2^0 + (v_+ + v_-) kT \ln m + v_+ kT \ln \gamma_+ + v_- kT \ln \gamma_-.$$

Так как измерить можно только химический потенциал электролита, а не отдельных ионов, то это уравнение удобнее представить в виде

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + (v_+ + v_-) kT \ln m + (v_+ + v_-) kT \ln \gamma = \\ &= \mu_2^0 + v kT \ln m + v kT \ln \gamma, \end{aligned}$$

* При диссоциации молекулы на v_+ катионов и v_- анионов моляльности ионов будут соответственно равны $v_+ m$ и $v_- m$, где m — моляльность соли. Таким образом, $\mu_2 = \mu_2^0 + (v_+ + v_-) kT \ln m + v_+ kT \ln v_+ + v_- kT \ln v_- + v_+ kT \ln v_+ + v_- kT \ln v_-$. Для дальнейших выводов отличие этого уравнения от приведенного в тексте не имеет значения, так как два последних члена $v_+ kT \ln v_+$ и $v_- kT \ln v_-$ не зависят от m и их можно включить в μ_2^0 . — *Прим. перев.*

где γ — средний коэффициент активности ионов (Льюис), который можно определить соотношением

$$\gamma = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}.$$

Следовательно,

$$\ln \gamma = (v_+/v) \ln \gamma_+ + (v_-/v) \ln \gamma_- = - \left(\frac{z_-}{z_+ - z_-} \right) \ln \gamma_+ + \left(\frac{z_+}{z_+ - z_-} \right) \ln \gamma_-.$$

Применим это формальное соотношение к электролиту, раствор которого разбавлен настолько, что уравнение (97) применимо для каждого иона. Тогда, обозначая через A величину $e^2\kappa/2DkT$, получим

$$\ln \gamma = -z_+^2 A; \quad \ln \gamma_- = -z_-^2 A.$$

Следовательно, логарифм среднего коэффициента активности ионов при рассмотренных условиях равен

$$\ln \gamma = z_+ z_- A = z_+ z_- e^2\kappa/2DkT. \quad (97a)$$

Это выражение является обобщенной формулой уравнения (97).

2. *Коэффициенты диффузии.* Согласно уравнению (95), электростатическая компонента химического потенциала иона, которая добавляется к химическому потенциалу иона, в идеальном растворе равна $-(e_i^2\kappa/2D)$. Значение дополнительной силы, действующей на ион в направлении x , получается дифференцированием этого выражения по x и умножением на -1 . Таким образом, для средней величины дополнительной силы, действующей на один ион, получим

$$+ \frac{e_i^2}{2D} \frac{d\kappa}{dx} = \frac{e_i^2}{2D} \frac{d\kappa}{dn} \frac{dn}{dx} = \frac{e_i^2 \kappa}{4D} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}.$$

Ранее уже было найдено выражение (41) для средней силы, действующей на ион в идеальном растворе. (D обозначает диэлектрическую проницаемость). Суммируя обе силы, получим

$$X_i = -kT \frac{d \ln n}{dx} \left(1 - \frac{e_i^2 \kappa}{4DkT} \right) + e_i E.$$

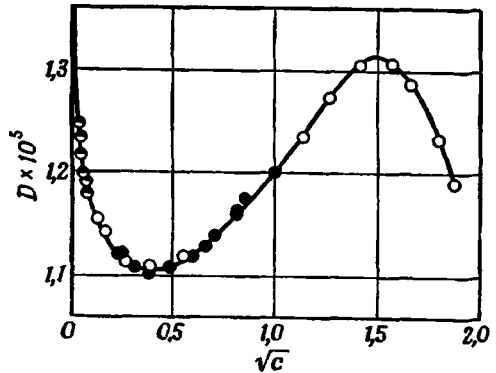
Поступая далее, как и при выводе уравнения Нернста, находим, что коэффициент диффузии электролита типа AB равен

$$[D = D_0 \left(\frac{\eta^0}{\eta} \right) \left(1 - \frac{e^2 \kappa}{4DkT} \right)]. \quad (106)$$

Следовательно, при низких концентрациях произведение коэффициентов диффузии и вязкости должно бы уменьшаться линейно в зависимости от квадратного корня из концентрации электролита. Найденная на опыте зависимость показана на рис. 17 [68].

3. *Теплоты разбавления.* Поскольку не делается различия между H и E , можно, используя уравнение (92), выразить теплосодержание раствора ионов в виде

$$H = H^0 - \sum (N_i e_i^2 \kappa / 2D) (1 - LT).$$



Р и с. 17. Коэффициенты диффузии хлористого кальция в воде при 25° С. ○ по данным Холла и др. [68]; ● по данным Ляйонса; ◐ по данным Гарнеда и Леви [31].

Для раствора, содержащего 1 *г-моль* одно-одновалентной соли, теплосодержание равно

$$H = H^0 - kT \left(\frac{8\pi}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{N_0 e^2}{DkT} \right)^{1/2} (1 - LT) \sqrt{c}, \quad (107)$$

где c — концентрация соли в молях на литр раствора. H_0 представляет собой произведение парциального мольного теплосодержания растворителя на число его молей в растворе, содержащем один моль растворенного вещества. Это сложная величина, определение которой до сих пор (при изучении водных растворов) не было дано. Однако ее изменение с концентрацией c должно в пределе стремиться к нулю, когда само c стремится к нулю.

Следовательно, после подстановки численных значений констант для воды при $298,16^\circ \text{K}$ и перехода к калориям на моль получим

$$\left(\frac{dH}{d\sqrt{c}} \right)_{c \rightarrow 0} = +537. \quad (108)$$

Как было отмечено, величина $1 - LT$ для воды при этой температуре отрицательна, этим и объясняется перемена знака коэффициентов при $c^{1/2}$ в уравнениях (107) и (108). Производя тот же самый расчет для соли типа BaCl_2 , можно найти, что теоретический коэффициент наклона будет больше в $3\sqrt{3}$ раза и, таким образом, окажется равным 2790. Найдено [69], что количество тепла, поглощаемого при растворении в воде одного моля газообразного хлористого водорода



при 294°K составляет $\Delta H = -17\,777 + 451,4 m^{1/2}$.

Таким образом, теплосодержание раствора возрастает в рассматриваемой области концентраций (m изменяется от 0,005 до 0,095) пропорционально квадратному корню из моляльности; при этом скорость изменения не очень отличается от предполагаемой предельной скорости при моляльности, равной нулю.

Много экспериментальных работ по теплотам разбавления было направлено на измерение тепловых эффектов, сопровождающих растворение кристаллических солей с образованием растворов различных концентраций. Термические эффекты обычно малы, но с помощью термопар, составленных из ряда биметаллических соединений, их можно измерить вплоть до 10^{-3} кал [70]. Кажущаяся теплота разведения определяется как теплота, поглощаемая при небольшом уменьшении концентрации раствора. Рассчитанная на 1 моль соли, она выражается в виде эмпирического степенного ряда от $c^{1/2}$ таким образом, чтобы получить значение коэффициента при $c^{1/2}$ при концентрации, близкой к нулю. Юнг и Селигман [71] нашли этим путем, что $dH/d\sqrt{c}$ при стандартной температуре для водных растворов 11 одно-одновалентных солей равно 480 ± 88 , а для сульфатов щелочных металлов в среднем 2424 ± 193 . Абсолютные величины предельных коэффициентов наклона согласуются с теоретическими значениями в пределах 10—15%, а отношение средних коэффициентов для двух типов солей равно 5,05, что находится в хорошем согласии с теоретическим отношением $3\sqrt{3}$.

Таким образом, нельзя отрицать того, что уравнение (107) справедливо для большого числа растворов. Однако при высоких концентрациях тепловые эффекты разбавления растворов многих солей в воде изменяются в направлении, противоположном тому, которое требуется по этому уравнению [11].

4. *Теплоемкости.* Если применить уравнение (92) к одному грамм-молю одно-одновалентного электролита, для которого $\sum N_i e_i^2 = 2N_0 e^2$, и предположить, что ионный радиус r_i не зависит от температуры, то, дифференцируя

это уравнение по T , получим следующее выражение для электростатической компоненты мольной теплоемкости растворенного вещества:

$$C_e = \frac{dE_e}{dT} = R \left\{ -\frac{e^2 (LT)^2}{Dr_i kT} + \frac{e^2 (LT)\kappa}{D kT} \left[1 + \frac{(1-LT)(1-3LT)}{2LT} \right] \right\}. \quad (109)$$

Здесь $1/r_i$ — среднее значение обратных величин радиусов двух типов ионов. Применяв это уравнение к воде при 25°C и подставив численные значения констант, получим следующее выражение для C_e (в *кал/моль·град*):

$$C_e = -\frac{27,25}{r_i (\text{Å})} + 9,35 \sqrt{c}, \quad (110)$$

где c — концентрация электролита в грамм-молях на литр. Численные значения констант в аналогичном уравнении для соли типа Na_2SO_4 соответственно больше в 3 и $3\sqrt{3}$ раз. Можно видеть, что, согласно рассматриваемым здесь теориям Борна и Мильнера — Дебая, электростатическая компонента удельной теплоемкости при бесконечном разбавлении для всех ионов во всех растворителях отрицательна. В данном растворителе при постоянной температуре величина C_e возрастает пропорционально квадратному корню из концентрации электролита. Рассмотрим теперь некоторые экспериментальные результаты, касающиеся удельных теплоемкостей растворов электролитов в воде.

Пусть раствор содержит m г-моль электролита в 1000 г воды. Количество тепла C , необходимое для нагревания такого раствора на один градус, очевидно, можно выразить уравнением

$$C = 55,51C_1 + mC_2,$$

где C_1 и C_2 — парциальные мольные теплоемкости растворителя и растворенного вещества, являющиеся функциями состава раствора. Величина C_2 определяется соотношением

$$C_2 = \left(\frac{dC}{dm} \right)_{C_1}.$$

Можно также для удобства выразить общую теплоемкость через теплоемкость C_1^0 чистого растворителя и кажущуюся мольную теплоемкость C_2' растворенного вещества

$$C = 55,51C_1^0 + mC_2'.$$

Преобразовав это уравнение к виду

$$C_2' = \frac{C - 55,51C_1^0}{m},$$

заметим, что кажущаяся мольная теплоемкость растворенного вещества равна отнесенной к одному молю растворенного вещества разности теплоемкости всей системы и теплоемкости 1000 г чистой воды. Продифференцировав это выражение по m , получим

$$\frac{dC_2'}{dm} = \frac{1}{m} \frac{dC}{dm} - \frac{1}{m^2} (C - 55,51C_1^0) = \frac{1}{m} (C_2 - C_2').$$

Следовательно,

$$C_2 = C_2' + \frac{dC_2'}{d \ln m}.$$

Таким образом, парциальную теплоемкость при любой концентрации можно найти по кажущейся теплоемкости и ее производной по логарифму моляльности. С другой стороны, для того чтобы предсказать линейную зависимость

C_2 от $m^{1/2}$, можно использовать соотношение $d \ln m = 2d \ln m^{1/2}$ и вывести для C_2 следующее уравнение:

$$C_2 = C'_2 + \frac{m^{1/2}}{2} \frac{dC'_2}{dm^{1/2}}.$$

Экспериментальные результаты для водных растворов солей показывают, что в кажущемся согласии с теорией Мильнера — Дебая C_2 возрастает линейно с $m^{1/2}$. Линейность, однако, простирается в область более высоких концентраций, чем этого можно было ожидать по этой теории. Наблюдаемые на опыте производные для рассмотренных здесь двух типов солей приблизительно вдвое превосходят теоретически ожидаемые значения. Они

Таблица 27

Парциальные мольные теплоемкости ионов в воде при бесконечном разведении и 298,1° К (кал/г-ион-град)

Ион	c_2^0	$r_1, \text{ \AA}$	Ион	C_2^0
H ⁺	-15,9	1,71	F ⁻	-13,6
Li ⁺	-2,4	11,36	OH ⁻	-16,1
Na ⁺	-9,1	3,00	Cl ⁻	-14,3
K ⁺	-14,3	1,91	Br ⁻	-15,4
Ag ⁺	-3,6		J ⁻	-15,7
			NO ₃ ⁻	-2,9
			SO ₄ ²⁻	-31,9

равны соответственно 18 и 70 для одно-одновалентных и одно-двухвалентных солей [72, 73].

Опытные данные свидетельствуют о том, что парциальные мольные теплоемкости электролитов в воде при бесконечном разбавлении отрицательны. Если разделить найденное для KCl значение C_2^0 на 2, то можно приписать отдельные значения C_2^0 всем исследованным ионам [74].

Из приведенных в табл. 27 опытных данных видно, что если всю теплоемкость отнести

к электростатическим эффектам, то радиусы катионов должны были бы уменьшаться при перемещении вниз по периодической таблице.

Теплоемкость C_w жидкой воды на 8,128 кал/моль-град больше теплоемкости C_i льда при 298,16° К. Улих предположил, что молекулы воды в первой координационной сфере ориентируются, приобретая структуру льда, как будто каждый ион создает себе миниатюрный айсберг. Если s обозначает координационное число, а H — молекулярное теплосодержание, то можно ожидать, что при бесконечном разбавлении общее теплосодержание раствора, состоящего из N_w молекул воды, N_+ катионов и N_- анионов, будет равно

$$H = (N_w - N_+c_+ - N_-c_-) H_w + N_+H_+ + N_-H_- + N_+c_+H_i + N_-c_-H_i,$$

а парциальная мольная теплоемкость катионов составит

$$N_0 \left(\frac{d^2H}{dN_+ dT} \right)_{P, N_w, N_-} = C_+ - c_+ (C_w - C_i) = C_+ - 8,128c_+.$$

Таким образом, если бы с катионом были координационно связаны только две молекулы воды, то истинная теплоемкость каждого из приведенных в табл. 27 ионов была бы положительной. При доказательстве своего предположения Улих использовал мольные энтропии воды и льда и взял значения s из кондуктометрических данных. Следовательно, данные по теплоемкости можно объяснить, если учесть гидратацию ионов. Общее теплосодержание разбавленного раствора можно представить тогда в следующем виде:

$$H = (N_w - N_+c_+ - N_-c_-) H_w + N_+H_+^h + N_-H_-^h,$$

где H^h — молекулярное теплосодержание гидратированного иона. В таком случае для парциальной мольной теплоемкости катиона получим

$$N_0 \left(\frac{d^2H}{dN_+ dT} \right)_{P, N_w, N_-} = C_+^h - c_+ C_w - N_0 H_+ (dc_+/dT)_{P.}$$

Если пренебречь производной координационного числа по температуре и принять c_+ равным 4, то для теплоемкости шести гидратированных подобным образом элементарных ионов получаются значения $-15 + 72 = 57 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, что является вполне разумной величиной.

5. *Электропроводность.* Когда ион с зарядом e_i помещен в электрическое поле с напряженностью E , то действующая на него внешняя сила равна

$$X_1 = Ee_i. \quad (111)$$

Кроме этой основной силы, за исключением случая бесконечного разбавления, на ион действуют еще две внутренние силы. В сильно разбавленных растворах обе эти силы пропорциональны квадратному корню из ионной силы и действуют в направлении, противоположном движению иона под действием внешнего поля. В водных растворах элементарных ионов эти две тормозящие силы имеют сравнимые величины. Прежде чем перейти к обсуждению теории электропроводности сильно разбавленных растворов [76, 78], необходимо остановиться кратко на природе этих двух сил. Согласно теории межйонного взаимодействия, каждый ион в растворе окружен симметричной; противоположно заряженной по отношению к нему ионной атмосферой. Таким образом, внешнее электрическое поле толкает центральный ион в одном направлении и оттягивает его ионную атмосферу в противоположном направлении. Тормозящее влияние поля, обусловленное его действием на ионную атмосферу, называют электрофоретическим эффектом. Причиной возникновения второй тормозящей силы является то, что при движении иона под действием внешнего поля его ионная атмосфера теряет сферическую симметрию. Это второе тормозящее влияние называется релаксационным эффектом, потому что к нему можно применить общее соотношение Максвелла между напряжением, деформацией и временем, которое необходимо для того, чтобы напряжение уменьшилось до $1/e$ его начального значения.

Чтобы рассчитать электрофоретический эффект, напомним, во-первых, что величина положительного заряда оболочки толщиной dr на расстоянии r от центрального иона равна $4\pi r^2 dr$. Плотность заряда, согласно уравнениям (82) и (86), равна $-(ek^2/4\pi r)e^{-kr}$. Таким образом, действующая на оболочку внешняя сила составит

$$Eek^2e^{-kr} dr.$$

Если к силе сопротивления применим закон Стокса, то изменение установившейся скорости системы, состоящей из иона и оболочки, при изменении радиуса оболочки на dr равно $du = -Eek^2e^{-kr} dr/6\pi\eta$. Общее приращение скорости найдем интегрированием этого выражения по r в пределах от нуля до бесконечности; оно равно $-Eek/6\pi\eta$. Следовательно, общая сила торможения, связанная с электрофоретическим эффектом, равна

$$X_2 = -Ee_i kr_i. \quad (112)$$

Тот же самый результат можно получить более простым путем, рассматривая эффективный заряд иона в виде разности между действительным зарядом и его частью, полученной умножением заряда на kr_i , т. е. заменяя в уравнении (111) e_i через $e_i(1 - kr_i)$.

Оценка второй тормозящей силы представляет собой интересную, но сложную проблему статистической гидродинамики, решение которой слип-

ком сложно, чтобы излагать его здесь. Некоторое представление о том, как выводится выражение для этой силы, можно получить следующим простым но отчасти искусственным путем. Из уравнения (91) можно заметить, что средняя свободная энергия иона с зарядом e_i включает в себя член $-e_i^2\kappa/3D$ и что, следовательно, на ион в направлении x действует сила, средняя величина которой равна

$$\frac{e_i^2}{3D} \frac{d\kappa}{dx} = \frac{e_i^2\kappa}{6D} \frac{\Sigma \left(e_i^2 \frac{dn_i}{dx} \right)}{\Sigma n_i e_i^2}.$$

κ при этом рассматривается как переменная, зависящая от x . Из двух имеющих концентрации и двух градиентов концентраций важны те, которые относятся к ионам, заряженным противоположно центральному иону. Это положение читатель может принять либо постулативно, либо проверить его по более полным курсам. Оно заключается в том, что главными компонентами атмосферы, окружающей положительный ион, являются отрицательные ионы. Таким образом, добавка к силе, действующей на один ион, равна

$$X_s = \frac{e_i^2\kappa}{6D} \frac{1}{n_j} \frac{dn_j}{dx}.$$

Далее возникает вопрос о том, как изменяется концентрация ионов типа j при линейном перемещении от центрального иона типа i . Если распределение определяется внешним полем E , то по закону Больцмана имеем $n_j = \text{const} \cdot \exp(+Ee_jx/kT)$, и, следовательно,

$$\frac{dn_j}{dx} = n_j \frac{e_j E}{kT}.$$

Необходимо отметить, что это не полный закон распределения ионов типа j в ионной атмосфере, а лишь асимметрическая составляющая распределения, возникающая под действием внешнего поля. Она отражает искажение этой атмосферы. Таким образом, вторая тормозящая сила равна

$$X_s = \frac{e_i^2\kappa e_j E}{6DkT}. \quad (113)$$

Складывая все три силы, получим выражение для результирующей силы, действующей на один ион типа i и сопровождающую его атмосферу ионов главным образом типа j :

$$X = E \left(e_i - e_i\kappa r_i + e_j \frac{e_i^2\kappa}{6DkT} \right).$$

В случае одно-одновалентного электролита, для которого $e_i = +e$ и $e_j = -e$, имеем

$$X = Ee \left(1 - \kappa r_i - \frac{e^2\kappa}{6DkT} \right). \quad (114)$$

На первый взгляд кажется несовместимым, что сила, являющаяся следствием релаксационного эффекта, действует в направлении, противоположном направлению поля, в то время как в случае диффузии по Нернсту [уравнение (44)] она действует в направлении поля. Однако эти два поля различны. В рассматриваемой задаче это поле внешнее, вызывающее движение, тогда как в случае диффузии это поле внутреннее, препятствующее движению. Обозначая через C величину сопротивления по Стоксу, приложимую для сферического иона, получим для скорости в стационарных условиях $u = \frac{X}{C}$.

Кроме того, абсолютная скорость u^0 , т. е. скорость в поле с $E=1$, равна $u^0 = u/E$. Следовательно,

$$u^0 = \frac{e}{C_+} \left(1 - r_+ \kappa - \frac{e^2 \kappa}{6DkT} \right).$$

При $\kappa=0$ получим для скорости при бесконечном разбавлении следующее выражение:

$$u_\infty^0 = \frac{e}{C_+},$$

а отсюда

$$\frac{u^0}{u_\infty^0} = 1 - \left(r_+ + \frac{e^2}{6DkT} \right) \kappa. \quad (115)$$

Аналогичным образом для абсолютной скорости анионов получим соотношение

$$\frac{v^0}{v_\infty^0} = 1 - \left(r_- + \frac{e^2}{6DkT} \right) \kappa. \quad (116)$$

В случае полной диссоциации получим в соответствии с уравнением (16)

$$\begin{aligned} \Lambda = N_0 e (u^0 + v^0) &= N_0 e \left\{ u_\infty^0 \left[1 - \left(r_+ + \frac{e^2}{6DkT_1} \right) \kappa \right] + \right. \\ &+ v_\infty^0 \left[1 - \left(r_- + \frac{e^2}{6DkT} \right) \kappa \right] \left. \right\} = N_0 e (u_\infty^0 + v_\infty^0) \left(1 - \frac{e^2 \kappa}{6DkT} \right) - \\ &- N_0 e (u_\infty^0 r_+ + v_\infty^0 r_-) \kappa. \end{aligned}$$

Но известно, что

$$\Lambda_\infty = N_0 e (u_\infty^0 + v_\infty^0); \quad u_\infty^0 = \frac{e}{6\pi\eta r_+}; \quad v_\infty^0 = \frac{e}{6\pi\eta r_-}. \quad (36)$$

Следовательно,

$$\Lambda = \Lambda_\infty \left(1 - \frac{e^2 \kappa}{6DkT} \right) - \frac{N_0 e^2}{3\pi\eta} \kappa. \quad (117)$$

Это уравнение было выведено Дебаем и Хюккелем. Онзагер показал, что влияние броуновского движения можно учесть, введя некоторый множитель к первому коэффициенту при κ . Этот множитель зависит от типа электролита. Для одно-одновалентного электролита множитель, согласно общему выражению Онзагера, равен $2/(2 + \sqrt{2})$. Таким образом, уравнение Онзагера для эквивалентной электропроводности одно-одновалентного электролита имеет вид

$$\Lambda = \Lambda_\infty \left[1 - \left(\frac{2}{2 + \sqrt{2}} \right) \frac{e^2 \kappa}{6DkT} \right] - \frac{N_0 e^2}{3\pi\eta} \kappa. \quad (118)$$

Применив это уравнение к водным растворам при 25° , получим $e^2/6DkT = 1,1807 \cdot 10^{-8}$ см, $\eta = 8,95 \cdot 10^{-3}$ г/см·сек и $\kappa = 3,2856 \cdot 10^{17} \sqrt{c}$, где c — концентрация в молях на литр. Для того чтобы выразить последний член уравнения в практической системе единиц, в которой обычно выражают Λ , необходимо, как показано в гл. XV, разделить его на $9 \cdot 10^{11}$. Тогда при $e = 4,771 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. получим

$$\Lambda = \Lambda_\infty (1 - 0,22724 \sqrt{c}) - 59,730 \sqrt{c}. \quad (119)$$

При 18°C , принимая $\eta = 1,048 \cdot 10^{-2}$, будет соблюдаться соотношение

$$\Lambda = \Lambda_\infty (1 - 0,22665 \sqrt{c}) - 51,010 \sqrt{c}. \quad (120)$$

Сравнивая эти уравнения с эмпирическим уравнением Кольрауша

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}, \quad (7)$$

видим, что при более низкой температуре

$$A = 0,22665\Lambda_{\infty} + 51,010 \quad (121)$$

и

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = 0,22665 + \frac{51,010}{\Lambda_{\infty}}. \quad (122)$$

В табл. 28 сопоставлены некоторые данные Кольрауша со значениями A , рассчитанными по этому уравнению. Более полный анализ опытных данных содержится в табл. 3.

Таблица 28

Значения A в уравнении $\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$ для солей
в воде при 18°C

Соль	A (опытные данные Кольрауша)	A (рассчитанные значения Ондагера с использованием опытных величин Λ_{∞})	Разность
LiCl	74,22	73,43	+0,79
NaCl	74,59	75,69	-1,10
KCl	80,54	80,45	+0,09
LiNO ₃	72,36	72,58	-0,22

ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРИИ МИЛЬНЕРА — ДЕБАЯ

Как было показано, существует множество различных экспериментальных данных, подтверждающих основной вывод Мильнера о том, что свободная энергия растворов электролитов при сильном разбавлении пропорциональна квадратному корню из общей ионной концентрации. При этом коэффициент пропорциональности зависит только от ионной силы, температуры и диэлектрической постоянной среды и, следовательно, не содержит каких-либо специфических коэффициентов. Этим, безусловно, объясняется та большая популярность, которой эта теория пользуется среди экспериментаторов. Такое хорошее согласие, которое показано в табл. 28, как правило, ограничивается растворами, содержащими не более одного миллимоля электролита в литре. Это вызвало неуместные и явно несправедливые замечания о том, что теория сильных электролитов с учетом межмолекулярного взаимодействия является не более как теорией слабо загрязненной воды. Признавая правильность основных положений теории и трудности ее математического аппарата, нельзя упускать из виду и ее недостатки, проявляющихся даже в случае высоких разбавлений. Так, например, только 4 из 18 электролитов, приведенных в табл. 3, имеют электропроводность с отклонением в пределах 10% от теоретически требуемой величины. Более того, теория совершенно не дает оценки абсолютных значений свойств ионов при бесконечном разбавлении, а имеет дело лишь с тем, как изменяются эти величины с концентрацией при разбавлениях, близких к бесконечному. Теория сольватации по Борну, подобно объяснению Вальденом значений Λ_{∞} в различных растворителях, является определенным шагом в этом направлении. Изложение теории ионных растворов с выводом уравнения (89) представляет собой попытку объединить важнейшие идеи Мильнера и Борна на общей основе.

ТЕОРИЯ АССОЦИИЦИИ ИОНОВ ПО БЬЕРРУМУ

Физическая картина положительного иона, окруженного непрерывной диффузной атмосферой отрицательного электричества, безусловно, удобна для математического описания, но с химической точки зрения неудовлетворительна. Необходимо допустить не только возможность, но и большую вероятность того, что отрицательный ион благодаря своему сродству может приблизиться к положительному иону. Атмосфера тогда будет представлять собой одиночный отрицательный ион, а область, в которой существует такая пара, будет в среднем электронейтральна. Для усовершенствования теории Мильнера прежде всего необходимо принять допущение существования таких пар.

Число ионов типа i в шаровом слое объема $4\pi a^2 da$ на расстоянии a от центрального иона типа j равно

$$dN_i = n_i 4\pi a^2 e^{-z_i z_j e^2 / D a k T} da.$$

Линейный радиальный градиент концентрации dN_i / da положителен, когда z_i и z_j имеют противоположные знаки, и проходит через минимум при условии, что $d^2 N_i / da^2$ равно нулю. Минимум соответствует расстоянию

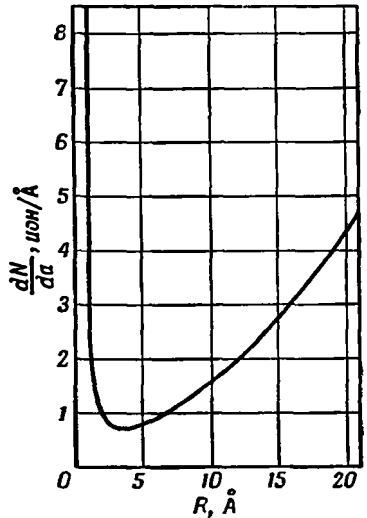
$$a_0 = - \frac{z_i z_j e^2}{2 D k T}. \tag{123}$$

Закон распределения для одномолярного раствора одно-одновалентного электролита в воде при стандартной температуре показан на рис. 18.

При этом $a_0 = 3,55 \text{ \AA}$. Бьеррум [77] рассматривает ионы типа j , находящиеся на расстояниях, меньших, чем a_0 , от центрального иона типа i , как ассоциированные, а ионы типа j , удаленные на расстояния, большие, чем a_0 , — как свободные и подчиняющиеся распределению Мильнера — Дебая. Если обозначить через σ наименьшее расстояние, до которого могут сблизиться центры двух ионов, то концентрация ионных пар, очевидно, будет равна

$$n_{ij} = \frac{\int_{\sigma}^{a_0} dN_i}{\int_{\sigma}^{a_0} 4\pi a^2 da} = n_i \left(\frac{e^2}{D a_0 k T} \right)^3 \int_2^b 3e^x x^{-4} dx, \tag{124}$$

где $x = -z_i z_j e^2 / D a k T$ и $b = -z_i z_j e^2 / D \sigma k T$. Доля спаренных ионов равна n_{ij} / n_i , или же равна $1 - \alpha$, где α — доля свободных ионов. Приложение бьеррумовской теории к опытным данным до некоторой степени затруднительно, так как κ теперь является функцией α ; но, как показал Бьеррум, эти трудности можно обойти, используя метод последовательных приближений. Более прямой метод проверки теории заключается в использовании найденных на опыте, например из криоскопических данных, коэффициентов активности и оценки расстояния σ в рассматриваемой паре ионов. Вообще такие предельные расстояния более приемлемы, чем получающиеся по другим вариантам теории [11].



Р и с. 18. Радиальное распределение ионов по Бьерруму в одномолярном водном растворе при 298,1° К.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР С УЧЕТОМ СИЛ ОТТАЛКИВАНИЯ

Если ионы отталкиваются друг от друга с силой, обратно пропорциональной $(s+1)$ -й степени расстояния a между ними, то энергия взаимодействия пары противоположно заряженных одновалентных ионов в среде с диэлектрической постоянной D , согласно уравнению (23) гл. VII, будет равна

$$\varphi = Aa^{-s} - \frac{e^2}{Da}. \quad (125)$$

Эта энергия имеет следующее минимальное значение при $a = a_e$:

$$\varphi_e = -\frac{e^2}{Da_e} \left(1 - \frac{1}{s}\right). \quad (126)$$

Можно использовать другое выражение для потенциальной энергии:

$$\varphi = \frac{\varphi_e}{(1-s)} \left[\left(\frac{a_e}{a}\right)^s - s \left(\frac{a_e}{a}\right) \right].$$

Разложив это выражение в ряд, найдем, что энергия смещения из наиболее устойчивого состояния пропорциональна квадрату смещения, и получим выражение для частоты гармонических колебаний

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi a_e} \left[\frac{s|\varphi_e|}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (127)$$

где μ — приведенная масса. Ионную пару можно теперь рассматривать как двухатомную молекулу и,

Р и с. 19. Зависимость константы равновесия образования пары ионов от расстояния между ионами [уравнение (128а)].

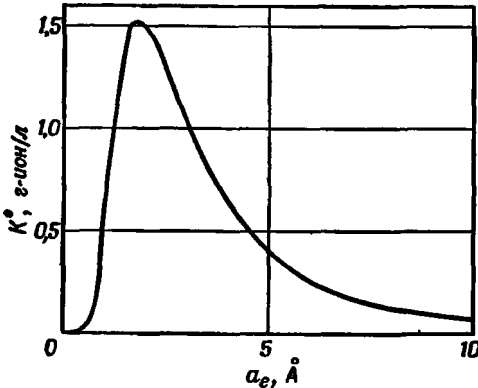
следовательно, оценить соответствующую сумму по состояниям и химический потенциал. Приравняв химический потенциал пары ионов в равновесном состоянии сумме химических потенциалов этих ионов, получим для константы равновесия следующее выражение:

$$K = \frac{n_+ n_-}{n_{\pm}} = \frac{(n\alpha)^2}{n(1-\alpha)} = \frac{1}{4\pi a_e^2} \left[\frac{(s-1)e^2}{2\pi D a_e kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{e^2(1-\frac{1}{s})}{D a_e kT}} \frac{e^{2K}}{e^{2K}}. \quad (128)$$

Здесь n — общая концентрация одно-одновалентного электролита, а α — истинная степень диссоциации. Из этого выражения видно, что K , как и в теории Бьеррума, является функцией $n\alpha$. Переходя от единиц измерения концентрации в ионах на кубический сантиметр к грамм-ионам на литр и рассматривая бесконечно разбавленный водный раствор при 298,1°K, получим

$$K^0 = \frac{394,3}{a_e^{7/2}} e^{-6,303/a_e}, \quad (128a)$$

где a_e выражено в ангстремах, а s принято равным 9. Эта зависимость константы равновесия от расстояния между ионами приведена на рис. 19. Экспериментальное значение K для азотнокислого серебра в воде при этой температуре равно 1,17 г-ион/л [79]. Больше из двух значений a_e , которым соответствует данная величина K , равно 2,71 Å, что согласуется с расстоянием 2,72 Å, даваемым уравнением (70). Меньшее значение a_e , равное 1,3 Å, неприемлемо, так как простая теория межмолекулярного притяжения не допускает в случае одно-одновалентных электролитов расстояний между



ионами меньших, чем $1,76 \text{ \AA}$ [80]. Максимум на приведенной кривой соответствует $a_e = 1,80 \text{ \AA}$. Предположение, что $s=9$, оказывается, таким образом, правдоподобным. Значения a_e , полученные для нитрата калия ($K=1,4$) и нитрата таллия ($K=0,6$), будут соответственно 3,3 и 4,1 \AA . Интерпретация данных по электропроводности была значительно расширена путем использования идеи об образовании ионных триплетов или комплексов, состоящих из свободных ионов и сильно полярных пар противоположно заряженных ионов [81].

ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Представляется естественным, что теории растворов электролитов при обычных концентрациях должны бы в значительной степени основываться на попытках распространения на них теории Мильнера — Дебая, которая как по характеру ее вывода, так и по соответствию с опытными данными имеет силу только для очень разбавленных растворов. Ограничимся в разложении в ряд уравнения (88) для средней свободной энергии иона тремя членами. Тогда

$$\frac{A_i}{N_i} = \frac{1}{2} \frac{e_i^2}{Dr_i} - \frac{1}{3} \frac{e_i^2 \kappa}{D} + \frac{1}{8} \frac{e_i^2 r_i \kappa^2}{iD} \quad (88a)$$

и

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i - \frac{e_i^2 \kappa}{2D} + \frac{e_i^2 r_i \kappa^2}{4D}. \quad (95b)$$

Оба выражения получаются из приближенного уравнения (86). Если для электрического потенциала использовать более совершенное с физической точки зрения уравнение (87), то для логарифма среднего коэффициента активности получается приближенное выражение (по Дебаю и Хюккелю)*

$$\ln \gamma = \frac{z_A z_B e^2 \kappa^2}{2D kT} \left(\frac{1}{1 + \kappa a} \right), \quad (97b)$$

где a — среднее значение суммы расстояний наибольшего сближения центров различных пар ионов. Это дополнение теории влечет за собой два неудовлетворительных следствия. Оно предсказывает непрерывное уменьшение коэффициента активности с ростом концентрации и приводит к значениям a , которые чаще всего оказываются правильными, но иногда слишком заниженными (так, для KNO_3 a равно 0,43 \AA). Хюккель, утверждая, что диэлектрическая проницаемость среды зависит от концентрации, пришел к выводу о необходимости ввести в соответствующее соотношение добавочный член, пропорциональный c , как в уравнении (95b). Однако даже с подогнанным параметром выведенное Хюккелем уравнение при мольных концентрациях не способно описать опытные данные. Дальнейшим шагом по пути развития теории было допущение существования в растворе недиссоциированных молекул. Как было показано, это можно сделать согласно данным по электропроводности, полученным по методам Бьеррума, С. Дэвиса, Фуса и Крауса, а также Мак-Иннеса и Шедловского. Нернст также придерживался этого взгляда. Согласно уравнению (107), при растворении электролита в воде при $298,16^\circ \text{ K}$ тепло всегда должно было бы выделяться. Во многих случаях, однако, тепло поглощается. Нернст объясняет это тем, что наблюдаемая теплота растворения, отнесенная к мольной доле, складывается из двух теплот: теплоты, идущей на диссоциацию молекулы, и теплоты, требующейся для упорядочения электрических атмосфер ионов. Способо после-

* Перечень литературы по вопросам, рассматриваемым в этом разделе, приведен в работе [82].

довательных приближений он смог рассчитать из calorиметрических данных значения степеней диссоциации, которые оказались в согласии со значениями α , полученными другими путями.

Гронуолл, Ла-Мер и Сэндвед, решая более точно уравнение Пуассона, улучшили основы теории главным образом в математическом отношении. Поправка на постоянную гидратацию ионов в большинстве случаев не принималась в расчет никем, кроме Скэтчарда и Франка. Рассмотрением этой поправки, поскольку ее можно включить без введения ряда произвольных параметров, и заканчивается наше обсуждение растворов электролитов.

ТЕОРИЯ РОБИНСОНА И СТОКСА

Из табл. 16 ясно следует, что независимо от способа определения отдельных ионных эффектов изменение теплосодержания при растворении в воде пары газообразных противоположно заряженных ионов в несколько сотен раз больше величины kT . Это говорит о том, что тепловые колебания слишком слабы, чтобы оторвать ион от молекул растворителя, с которыми он был связан. Стокс и Робинсон [83] подошли к изучению концентрированных растворов электролитов с тех же позиций, с каких Пойнтинг и Каллендер рассматривали другие растворы. Пусть одна молекула электролита диссоциирует на некоторое число ν ионов, и пусть эти ν ионов постоянно связаны с ν молекулами растворителя, в качестве которого здесь взята вода. В растворе, содержащем m молей растворенного вещества в 1000 г воды, находится, таким образом, $55,51 - nm$ молей свободной воды, и истинная моляльность гидратированного растворенного вещества m' будет больше обычной моляльности m , так как

$$\frac{m'}{m} = \frac{55,51}{55,51 - nm} = (1 - 0,018nm)^{-1}. \quad (128)$$

Следовательно,

$$d \ln m' = d \ln m - d \ln (1 - 0,018nm).$$

Поступив так же, как и при выводе уравнения (105):

$$d \ln \gamma_2 = -d \ln m - (55,51/\nu m) d \ln a_1,$$

получим столь же обоснованное уравнение

$$d \ln \gamma_2' = a \ln m' - (55,51/\nu m') d \ln a_1.$$

Здесь a_1 в обоих случаях — активность растворителя. Исключая член $d \ln m'$, найдем

$$d \ln \gamma_2' = d \ln \gamma_2 + d \ln (1 - 0,018nm) + (n/\nu) d \ln a_1.$$

Обе части этого уравнения можно проинтегрировать в пределах от моляльности, равной нулю, до моляльности, равной m . В результате получится

$$\ln \gamma_2' = \ln \gamma_2 + \ln (1 - 0,018nm) + (n/\nu) \ln a_1.$$

Это уравнение связывает коэффициент активности гидратированного растворенного вещества с обычным коэффициентом активности [83]. Скэтчард [84] указал, что для одного из пределов концентрации определение коэффициента активности растворенного вещества в виде a_2/m менее удачно, чем его определение в виде отношения $a_2/55,51x_2$, где x_2 — мольная доля. Учитывая, что $x_2 = m/(55,51 + \nu m)$, можем записать

$$\frac{\text{Коэффициент активности с учетом гидратации ионов}}{\text{Обычный коэффициент активности}} = \frac{m}{55,51x_2} = 1 + 0,018\nu m.$$

То же самое отношение справедливо при одинаковом значении m и для коэффициентов активности гидратированного растворенного вещества, так что

$$\gamma/\gamma'_2 = 1 + 0,018vm'.$$

Следовательно,

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma - \ln [1 - 0,018(n - \nu)m] - (n/\nu) \ln a_1.$$

Стокс и Робинсон утверждают, что выражение Дебая — Хюккеля дает средний коэффициент активности с учетом гидратации ионов. В таком случае, подставляя в уравнение (97в) численные данные, соответствующие воде при 25° С, получим

$$\lg \gamma = \frac{0,5092z_A z_B \sqrt{c}}{1 + 0,3286a' \sqrt{c}},$$

где z — валентности, c — концентрация электролита в молях на литр раствора и a' — расстояние сближения в ангстремах. Обычный коэффициент активности электролита в воде при стандартных условиях дается уравнением

$$\lg \gamma_2 = \frac{0,5092z_A z_B \sqrt{c}}{1 + 0,3286a' \sqrt{c}} - \lg [1 - 0,018(n - \nu)m] - (n/\nu) \lg a_1. \quad (129)$$

Первый член этого уравнения всегда отрицателен, так как или z_A , или z_B должно быть отрицательно. Последний член всегда положителен, так как коэффициент активности воды в таких растворах всегда меньше единицы [см. уравнение (101)]. Средний член может иметь любой знак. Опытные значения $\lg \gamma_2$ обычно проходят через минимум, а поэтому нетрудно применить к ним это уравнение и найти, таким образом, значения двух неизвестных величин a' и n . При этом в большинстве случаев получаются приемлемые значения и уравнение можно применять к растворам с концентрацией, достигающей примерно 5 М (см. рис. 16). Если принять a' равным $2r$, причем $(4/3)\pi r^3 = \nu v_i + \nu \nu_{H_2O}$, то в уравнении (129) можно исключить один параметр и, следовательно, определять придется только n . Некоторые значения n , рассчитанные таким путем Робинсоном и Стоксом, приведены в табл. 29.

Нет необходимости, да и маловероятно считать, как это делали авторы, будто n не зависит от концентрации; в очень концентрированных растворах часто одна молекула воды приходится на два иона. В рассмотренном выше случае координационное число принялось равным 4 для катионов, за исключением Na^+ , K^+ и Rb^+ , и соответственно 4, 5 и 6 для Cl^- , Br^- и I^- , что согласуется с другими расчетами. Более точные значения n , безусловно, будут получены после того, как удастся определить их зависимость от концентрации и более подробно выяснить их связь со значениями критических расстояний между ионами. Несмотря на это, теория при наличии лишь одного произвольного параметра в состоянии охватить область концентраций от 1 мМ примерно до 5 М; следует учитывать также, что она быстро развивается (см., например, [85]).

Таблица 29

Гидратационные числа, рассчитанные по уравнению активности с одним параметром, выведенному Робинсоном и Стоксом

Катион	Анион		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
H ⁺	7,3	8,6	10,6
Li ⁺	6,5	7,1	10,0
Na ⁺	3,5	4,15	5,05
K ⁺	1,9	2,05	2,45
Rb ⁺	1,25	0,9	0,60
Mg ²⁺	13,9	17,0	20,0
Ca ²⁺	11,9	14,0	17,0
Sr ²⁺	10,8	12,4	15,5
Ba ²⁺	8,4	10,3	14,7

Упражнения

1. Сумма энергий взаимодействия всех пар ионов одно-одновалентного электролита имеет нижние пределы межионных расстояний $2r_{2+} + 2r_{2-}$ и $r_+ + r_-$, а верхний предел a_∞ для всех пар. Покажите, что общая электростатическая энергия, выраженная через общее число N и концентрации n каждого вида ионов, равна

$$U = - \frac{2\pi N n e^2}{D} \left[\frac{4\varepsilon^2 a_\infty}{DkT} - \frac{4\varepsilon^2 (r_+ + r_-)}{DkT} + (r_+ - r_-)^2 \right],$$

где

$$a_\infty^2 = \frac{DkT}{4\pi n e^2} + (r_+ + r_-)^2.$$

2. Выведите уравнение для коэффициента диффузии соли типа $BaCl_2$ при бесконечном разбавлении. Вывод аналогичен выводу уравнения (43). Использовать соотношение $n_- = 2n_+$ и условие отсутствия суммарного переноса электричества через любую плоскость в растворе, т. е. $n_+(2\varepsilon)u_+ + n_-(\varepsilon)u_- = 0$. Следовательно, $u_+ = u_-$, как и в случае соли типа $NaCl$.

Ответ: ▮

$$D = \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right) \left(\frac{u^0 v^0}{u^0 + v^0} \right).$$

3. Чему равен коэффициент диффузии для соли типа $A_{\nu_+}^z B_{\nu_-}^{z-}$? В данном случае $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$ и $n_+(z_+ \varepsilon) u_+ + n_-(z_- \varepsilon) u_- = 0$. Сначала надо показать, что скорости двух ионов и в этом случае равны.

Ответ:

$$D = \frac{kT}{\varepsilon} \left(\frac{z_+ - z_-}{-z_+ z_-} \right) \left(\frac{u^0 v^0}{u^0 + v^0} \right).$$

4. Плотность раствора, содержащего в одном литре c_2 молей растворенного вещества с молекулярным весом M_2 , равна ρ . Чему равна моляльность m_2 ?

Ответ:

$$m_2 = c_2 / [\rho - (c_2 M_2 / 1000)].$$

5. Если ионная сила раствора $j = (1/2) \sum c_i z_i^2$, где z — валентность ионов, а c — их концентрация в грамм-ионах на литр, то как связана с ионной силой константа κ теории Дебая — Хюккеля?

Ответ:

$$\kappa = \varepsilon (8\pi N_0 j / 1000 DkT)^{1/2}.$$

6. Считая, что ион фтора в воде связан с 4 молекулами воды и образует решетку типа алмаза, рассчитайте расстояние a между центрами иона и молекулы воды. При этом необходимо воспользоваться табл. 19 и уравнением (16), в котором первый член заменить через $N_0 \kappa a^3$, где $\kappa = (2/\sqrt{3})^3 = 1,539$.

Ответ:

$$a = 3,33 \text{ \AA}.$$

7. Показать, что в случае пренебрежения индукционным эффектом, минимум энергии взаимодействия между ионом с валентностью $|z|$ и s молекулами воды будет равен

$$U_0 (\text{кал/моль}) = -127\,000 c |z| \left(1 - \frac{2}{n} \right) / a_0^3,$$

где n — показатель степени для силы отталкивания в уравнении Ми; a_0 дано в ангстремах. Применить метод, использованный при выводе уравнения (73).

8. Если электростатическую компоненту свободной энергии Гиббса представить в виде выражения, найденного в примере 7, то чему будет равна электростатическая компонента ионной энтропии? Как можно истолковать полученное выражение?

Ответ: Так как G_e идентично с U_0 , то оно может изменяться с температурой только в том случае, если с температурой изменяются величины s и a_0 или одна из этих величин. Тогда получим в *кал/моль·град*:

$$S_e = -(dG_e/dT)_P = \frac{126\,000 |z| \left(1 - \frac{2}{n}\right) \left(\frac{dc}{dT} - \frac{2}{a_0} \frac{da_0}{dT}\right)}{a_0^2 (\text{Å})}$$

Сравнивая это выражение с эмпирическим уравнением, приведенным в тексте, находим, что

$$\left(1 - \frac{2}{n}\right) \left(\frac{dc}{dT} - \frac{2}{a_0} \frac{da_0}{dT}\right) = -1,21 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, или s должно уменьшаться с ростом температуры, или a_0 расти, или должны изменяться обе эти величины. Если a_0 постоянно, а $n=10$, то ион перестанет удерживать соседние частицы при $T=667 c_0$, где c_0 — координационное число при абсолютном нуле температуры.

9. Опишите кратко один из точных методов измерения электропроводности растворов. Что такое эквивалентная электропроводность и какие данные требуются для того, чтобы подсчитать подвижности отдельных ионов?

Величины удельной электропроводности σ растворов слабой труднорастворимой одноосновной кислоты НА при различных концентрациях равны:

Концентрация, M	$8,1 \cdot 10^{-3}$	Насыщенный раствор
σ , $ом^{-1}см^{-1}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$

Эквивалентные электропроводности в $ом^{-1}см^2 \cdot г-экв^{-1}$ при бесконечном разбавлении калиевой соли КА, хлористого калия и соляной кислоты соответственно равны:

$$\Lambda_{КА}^0 = 124; \Lambda_{KCl}^0 = 150; \Lambda_{HCl}^0 = 426.$$

Вычислить: а) концентрации ионов водорода в двух растворах; б) константу диссоциации; в) растворимость кислоты.

10. Опишите с необходимыми экспериментальными подробностями метод определения числа переноса иона в водном растворе.

Число переноса иона натрия в уксуснокислом натрия равно 0,551, а иона хлора в соляной кислоте — 0,171. Эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении уксуснокислого натрия и соляной кислоты соответственно равны 78 и $380 ом^{-1}см^2 \cdot г-экв^{-1}$. Чему равна константа диссоциации уксусной кислоты?

11. Опишите экспериментальный метод определения электропроводности электролитов и покажите, как результаты этого метода могут привести к определению степени диссоциации слабого электролита. Какой качественный вывод можно сделать на основании того факта, что сильные электролиты при исследовании этим методом кажутся не полностью диссоциированными?

12. Что понимают под терминном ионное произведение воды? Опишите два метода, которые можно использовать для измерения этой величины, и объясните, как она изменяется с температурой.

13. Какова связь между подвижностью иона и эквивалентной электропроводностью электролита? Опишите, как можно измерить подвижности ионов и электропроводность.

14. Опишите теорию диссоциации слабых одновалентных электролитов в водных растворах.

Эквивалентная электропроводность (Λ) циануксусной кислоты в воде при $25^\circ C$ изменяется с концентрацией s следующим образом:

s ($г-моль/л$)	0,007335	0,001856	0,000466	0
Λ	193,9	282,6	347,0	386,1

Вычислите константу диссоциации кислоты.

Ответ: $K=3,71 \cdot 10^{-3} г-ион/л$.

15. Критически опишите попытки, которые делались с целью определения или расчета степени сольватации ионов в водном растворе.

16. Рассмотрите с точки зрения теории Дебая — Хюккеля осмотический коэффициент сильного одно-одновалентного электролита в водном растворе.

17. Приведите какие-либо два свойства водных растворов электролитов, которые изменялись бы пропорционально квадратному корню ионной силы, и объясните, как можно применить к одному из них теорию межсионного притяжения Мильнера — Дебая.

18. Какие факторы определяют эквивалентную электропроводность электролита?

Удельные электропроводности растворов одно-одновалентного слабого электролита при 25° С равны:

Удельная электропроводность, $10^7 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	17,9	24,2	40,1	53,4
Концентрация, 10^3 M	0,157	0,26	0,62	1,04

Вычислите графическим методом значения Λ_{∞} и константы электролитической диссоциации при этой температуре.

19. Дайте определение парциальной молярной величины и покажите, как можно определить парциальные молярные объемы двух компонентов бинарной жидкой смеси по зависимости молярного объема от состава. Используя уравнение Дюгема — Маргулиса, покажите, как можно вычислить коэффициенты активности растворенного вещества из криоскопических данных. Какие факторы определяют коэффициент активности отдельного иона?

20. Перечислите предположения, на которых основана теория сильных электролитов Мильнера — Дебая. Какое соотношение между коэффициентами активности одно-одновалентного электролита и ионной силой раствора можно вывести на основе этой теории?

21. Как можно измерить константы диссоциации уксусной кислоты и ее трехзамещенных галогидных производных? Какое теоретическое объяснение можно дать полученным результатам?

22. Назовите два закона, найденные Кольраушем для электропроводности растворов электролитов. Как они теоретически объясняются?

23. Опишите два метода измерения числа переноса иона. Укажите, какие факторы будут влиять на эту величину.

24. Приведите краткое содержание теории разбавленных растворов электролитов Дебая—Хюккеля и укажите, как можно подсчитать коэффициенты активности и другие термодинамические свойства раствора. Какие экспериментальные данные подтверждают эту теорию и какие попытки делались, чтобы распространить ее на более концентрированные растворы?

25. Что можно сказать о влиянии строения органических кислот и оснований на их силу?

26. Как свойства растворителя влияют на электропроводность растворов электролитов? Какие заключения можно сделать из следующих данных, которые относятся к растворам пикрата тетра-*n*-бутиламмония в анизоле при 25° С:

κ , мМ	6,7	4,6	3,1	2,1	1,4	0,82	0,52	0,32
$\Lambda \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-экв}^{-1}$	0,0618	0,0544	0,0525	0,0531	0,0575	0,0657	0,0769	0,0906

27. Выведите выражение, позволяющее определить работу обратимого заряжения иона в растворе с постоянной ионной силой. Из уравнения (87) при $r=r_i$ имеем $\psi(r_i) = (e/Dr_i)/(1+\kappa r_i)$. Таким образом, работа заряжения иона при постоянном значении κ будет равна

$$\frac{1}{2} \frac{e_i^2}{Dr_i} \frac{1}{1+\kappa r_i} = \frac{1}{2} \frac{e_i^2}{Dr_i} - \frac{1}{2} \frac{e_i^2 \kappa}{D} \frac{1}{1+\kappa r_i}.$$

Это соотношение называют уравнением Гюгтельберга.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Berkeley, Phil. Trans., A203, 189, 1904.
2. Lorenz R., Z. anorg. Chem., 108, 81, 1919.
3. Walden, Ulich, Z. physikal. Chem., 114, 297, 1925; Walden, Busch, Z. physikal. Chem., 140, 103, 1929; Unmack A., Bullock E., Murray-Rust D. M., Hartley H., Proc. Roy. Soc. A132, 427, 1931.
4. Walden, Birr, Proc. Roy. Soc. A, 144, 269, 1929.
5. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig, 1924.
6. Kohlrausch F., Maltby, Wiss. Abh. d. Physik. Technischen Reichsanstalt, 3, 155, 1900.
7. Walden, Z. physikal. Chem., 55, 249, 1906.
8. Walden, Busch, Z. physikal. Chem., 140, 118, 1929.
9. Arrhenius, Z. physikal. Chem., 1, 631, 1887.
10. Van't Hoff, Z. physikal. Chem., 1, 481, 1887.
11. Falkenhagen H., Electrolytes, Oxford, 1934.
12. Ostwald, Z. physikal. Chem., 2, 270, 1888.
13. Kraus, Properties of Electrically Conducting Systems, Chemical Catalog Co., 1922.
14. McInnes, Shedlowsky, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1429, 1932.
15. Harned, Ehlers, J. Amer. Chem. Soc., 55, 652, 1933.
16. Bogdan, Z. Electrochem., 13, 596, 1907.
17. Kohlrausch, Z. Electrochem., 13, 645, 1907.
18. Parker H. C., J. Amer. Chem. Soc., 45, 2017, 1923.
19. McInnes, The Principles of Electrochemistry, Reinhold, New York, 1939, p. 57.
20. Woodward L. A., Ann. Reports, 23, 1934.
21. Johnstone H. F., Leppla P. W., J. Amer. Chem. Soc., 56, 2233, 1934.
22. Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc., 34, 91, 1938.
23. Davies C. W., The Conductivity of Electrolytes, 2nd ed., Chapman and Hall, 1933.
24. Lodge O. J., Brit. Assoc. Rep., 399, 1886, Lewis W. C. McC., System of Physical Chemistry, Vol. 1, p. 212, Longmans, 1923.
25. Whetham, Phil. Trans., A, 507, 1895.
26. Waschburn, J. Amer. Chem. Soc., 37, 698, 1915.
27. Nernst, Z. physikal. Chem., 2, 613, 1888.
28. Öholm, Z. physikal. Chem., 50, 309, 1905.
29. Hittorf, Z. physikal. Chem., 39, 612, 1901; 43, 49, 1903.
30. McInnes, Longsworth, Chem. Reviews, 11, 171, 1932.
31. Harned H. S., Levy A. L., J. Amer. Chem. Soc., 71, 2781, 1949
32. Landolt — Bornstein's Tabellen.
33. Lange, Fuoss, Z. physikal. Chem., 125, 431, 1927.
34. Pitzer, Smith W. V., J. Amer. Chem. Soc., 59, 2633, 1937.
35. Lange, Chibata, Z. physikal. Chem., 149, 465, 1930.
36. Fajans, Z. Electrochem., 34, 502, 1928.
37. Latimer, Pitzer, Slansky, J. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
38. Garrick, Phil. Mag., 8, 102, 1929.
39. Goodwin, Z. physikal. Chem., 13, 646, 1894; Thiel, Z. anorg. Chem., 24, 57, 1900.
40. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., 63, 516, 1941.
41. Latimer, Chem. Reviews, 18, 349, 1936.
42. Latimer, Pitzer, Smith W. V., J. Amer. Chem. Soc., 60, 1829, 1938.
43. Masson, Phil. Mag., 8, 248, 1929; Redlich, Rosenfeld, Z. physikal. Chem., 155, 65, 1931; Root, J. Amer. Chem. Soc., 55, 850, 1933.
44. Harned, Owen, The Physikal Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold, New York, 1943.
45. Fajans K., Johnson O., J. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
46. Böttcher C. J. E., Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952.
47. A begg, Ann. Physik., 60, 54, 1897; A begg, Seitz, Z. physikal. Chem., 29 242,

- 1899; Walden, *Z. physikal. Chem.*, 70, 569, 1909; Tangl, *Ann. Physik.*, 26, 59, 1908.
48. Lowry, Jessop, *Trans. Chem. Soc.*, 782, 1930; Åkerlof, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 4125, 1932.
49. Morgan, Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1547, 1928.
50. Born, *Z. Physik.*, 1, 45, 1920; Latimer, Buffington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2297, 1926.
51. Jackson N. S., Smith A. E., Gatty O., Wolfenden J. H., *Trans. Chem. Soc.*, 1376, 1934.
52. Webb J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2589, 1926.
53. Voet, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1301, 1936.
54. Latimer, Pitzer, Slansky, *J. Amer. Chem. Phys.*, 7, 108, 1939.
55. Eley D. D., Evans M. G., *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1093, 1938.
56. Bernal, Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515, 1933.
57. Bjerrum, Larsson, *Z. physikal. Chem.*, 127, 358, 1927.
58. Godlewski M. T., *J. Chim. Phys.*, 3, 393, 1905.
59. Davies C. W., *The Conductivity of Solutions*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1934.
60. Wynne-Jones W. F. K., *Proc. Roy. Soc.*, A140, 440, 1933.
61. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 45, 477, 1948.
62. Powell R. E., Latimer W. M., *J. Phys. Chem.*, 58, 528, 1954.
63. Milner S. R., *Phil. Mag.*, 23, 551, 1912.
64. Gouy M., *J. Chim. Phys.*, 9, 457, 1910.
65. Milner S. R., *Phil. Mag.*, 25, 742, 1913.
66. Debye, Hückel, *Physikal. Z.*, 24, 185, 1923.
67. Stokes R. H., Robinson R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1870, 1948.
68. Hall J. R., Wishaw B. F., Stokes R. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1556, 1953.
69. Roth W. A., Richter H., *Z. physikal. Chem.*, 170, 123, 1934.
70. Lange E., Robinson A. L., *Chem. Reviews*, 9, 89, 1931.
71. Young T. F., Seligmann P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 2379, 1938.
72. Randall, Ramage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 93, 1927.
73. Randall, Rossini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 323, 1929.
74. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 2355, 1937.
75. Ulich, *Z. Elektrochem.*, 36, 497, 1930.
76. Debye, Hückel E., *Physikal. Z.*, 24, 205, 1923.
77. Bjerrum, *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, 6, 125, 1926.
78. Onsager, *Physikal. Z.*, 27, 388, 1926.
79. Davies C. W., *The Conductivity of Solutions*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1934.
80. Müller H., *Physikal. Z.*, 28, 324, 1927.
81. Fuoss, Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2387, 1933.
82. Harned, Owen, *Physikal. Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 1943.
83. Stokes R. H., Robinson R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1870, 1948; *Electrolytic Solutions*, Butterworth, London, 1955.
84. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 648, 1925.
85. Eigen, Wicke, *J. Phys. Chem.*, 58, 702, 1954.
86. Shedlowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1405, 1932.
87. Kohlrausch F., *Z. Elektrochem.*, 13, 333, 1907.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Вещество, находящееся на поверхности раздела фаз, обладает свойствами, отличными от свойств этого вещества в объеме. Например, свободная энергия, энтропия и объем молекул, образующих слой между жидкостью и ее насыщенным паром, отличаются от соответствующих свойств тех же молекул в чистой жидкости или паре. Правда, в системах, которые обычно встречаются на практике и в теории, свободная поверхностная энергия ничтожно мала по сравнению с общей свободной энергией. В этой главе речь будет идти о таких системах, для которых отношение поверхности к объему велико и свободная поверхностная энергия в значительной степени определяет их основные характеристики. В качестве известных примеров систем с относительно большой свободной поверхностной энергией можно назвать жидкости, заполняющие капилляры (например, в природных волокнах) или находящиеся в диспергированном состоянии (подобно каплям росы или дождя).

Точно так же как свободную энергию вещества в объемной фазе можно определить, измерив силу, действующую на единицу поверхности (т. е. давление), так и свободную поверхностную энергию можно определить путем измерения силы, действующей на единицу длины (т. е. поверхностного давления). Опыты показывают, что поверхностное давление в чистых жидкостях имеет отрицательное значение, т. е. представляет собой давление, вызывающее сжатие или натяжение. Следовательно, жидкости ведут себя таким образом, как будто бы они заключены в эластичную оболочку.

Любая система находится в наиболее устойчивом состоянии, когда ее свободная энергия минимальна. Поскольку поверхность вносит свою долю в общую свободную энергию системы, эта поверхность должна быть минимальной. Следовательно, жидкости стремятся принять сферическую форму, что можно легко показать, поместив несколько граммов анилина в теплую воду. Вся масса органической жидкости соединяется в одну яйцевидную каплю, которая при соответствующем изменении температуры легко приобретает сферическую форму. Натяжение, действующее на какую-либо проведенную на поверхности жидкости линию, направлено перпендикулярно этой линии и равно во всех направлениях. Поверхностное натяжение определяется как сила (отрицательная), действующая на единицу длины какого-либо элемента этой линии [1].

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

1. *Метод максимального давления в пузырьках.* Этот наиболее универсальный метод определения поверхностного натяжения жидкости заключается в измерении давления, необходимого для образования и отрыва пузырь-

ка инертного газа в жидкости. Капилляр с известным внутренним диаметром погружается на небольшую глубину в жидкость, которая поддерживается при постоянных температуре и давлении. Давление газа в капилляре постепенно повышается до тех пор, пока пузырек у кончика трубки не примет форму полусферы. После этого для отрыва пузырька не потребуются дальнейшего повышения давления газа. Сила, действующая на полусферический пузырек, равна $\pi R^2 p$, где p — избыток внутреннего давления в пузырьке над внешним давлением. Сила, препятствующая образованию пузырька, равна $2\pi R\gamma$, где γ — поверхностное натяжение. В момент отрыва пузырька эти силы равны, поэтому

$$\gamma = Rp/2. \quad (1)$$

Обычно используют капилляры с радиусом отверстия около 1,0 мм. Их погружают в жидкость, которая находится в сосуде диаметром около 5 см. При этом максимальное давление в пузырьках определяют по высоте столба нелетучей жидкости h , находящейся в манометре и обладающей плотностью ρ . Тогда

$$p = h\rho g$$

и

$$\gamma = Rh\rho g/2. \quad (2)$$

При точных измерениях необходимо вводить ряд поправок [2], из которых обычно лишь одна оказывается значительной. С точностью до одной десяти-тысячной поверхностное натяжение определяется по формуле

$$\gamma = \frac{Rh\rho g}{2} \left(1 - \frac{2R\rho_0}{3h\rho} \right), \quad (3)$$

где γ — поверхностное натяжение (дин/см), R — внутренний радиус отверстия, h — максимальная высота столба жидкости в манометре, ρ — плотность манометрической жидкости, g — ускорение силы тяжести и ρ_0 — плотность исследуемой жидкости. В табл. 1 приведены результаты для бензола,

Таблица 1

Экспериментальные данные, необходимые для расчета поверхностного натяжения бензола по уравнению (3) ($R=0,01780$ см)

$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{см}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\rho_0, \text{г/см}^3$	$\gamma, \text{дин/см}$
20	3,224	1,0280	0,87875	28,86
25	3,160	1,0240	0,8734	28,19
30	3,107	1,0199	0,86805	27,61
35	3,033	1,0159	0,8627	26,62
40	2,974	1,0119	0,8573	26,21

полученные этим способом, с использованием в качестве манометрической жидкости *n*-бутилфталата [3]. Радиус отверстия капилляра можно измерять либо измерительным микроскопом, либо, более грубо, катетометром. Однако если известны точные значения величины поверхностного натяжения какой-либо жидкости, то, используя их, можно определить величину R из уравнения (3). Этот метод эквивалентен методу определения

постоянной прибора и не очень точен из-за некоторой неизбежной эллипсности капилляра. Полезен также вариант метода максимального давления в пузырьках, заключающийся в том, что измеряют давления, необходимые для отрыва пузырьков от узкой и широкой трубок, погруженных в одну и ту же жидкость [4].

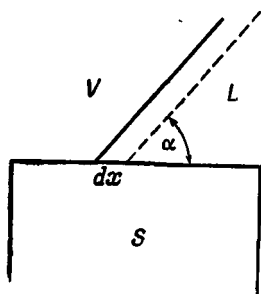
2. Измерение веса капель (сталагмометрический метод). Вес капли, падающей из вертикального капилляра, пропорционален внешнему радиу-

су капилляра и поверхностному натяжению жидкости [5]. Однако коэффициент пропорциональности не равен единице, а представляет собой сложную функцию [6] от отношения внешнего радиуса капилляра R к кубическому корню из объема капли v . Если m — масса капли, то

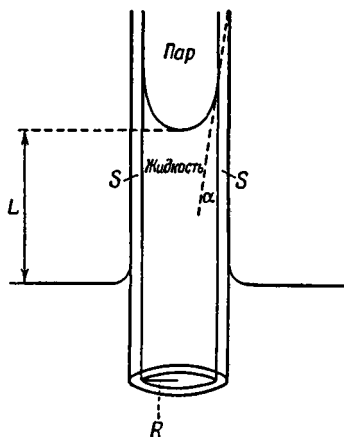
$$mg = 2\pi R\gamma \cdot f(R/v^{1/3}), \quad (4)$$

где функция f задается в виде таблицы [7]. Сталагмометрический метод весьма точен для всех жидкостей, за исключением легколетучих [8].

3. Метод капиллярного поднятия уровня жидкости. При погружении открытого с обоих концов стеклянного капилляра вертикально в жидкость уровень последней внутри капилляра оказывается обычно выше уровня вне его; измерение разности этих уровней позволяет определить величину поверхностного натяжения. Рассмотрим сначала твердое тело S , находящееся



Р и с. 1. Виртуальное перемещение трех поверхностей раздела.



Р и с. 2. Капиллярное поднятие.

при постоянных температуре и давлении в равновесии с двумя жидкостями L и V , поверхность раздела которых наклонена под углом α к плоскости твердого тела (рис. 1). Система содержит три поверхности раздела, вдоль которых действуют три силы поверхностного натяжения. Обозначим их через γ_{SL} , γ_{SV} и γ_{LV} . Соотношение между этими силами определяет величину угла α . Его можно найти из условия равновесия $dG_{T,P,N} = 0$, примененного к малому виртуальному изменению состояния системы, которое заключается в горизонтальном перемещении границы $V-L$ по плоскости S на расстояние dx . Имеем $dG = \gamma_{SV}dx - \gamma_{SL}dx - \gamma_{LV}dx \cos \alpha = 0$. Следовательно,

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \alpha. \quad (5)$$

Когда жидкость, находясь в равновесии со своим паром, поднимается на высоту L в капилляре с внутренним радиусом R (рис. 2), то на нее действуют три рассмотренные силы поверхностного натяжения и сила тяжести. Из уравнения (86) гл. VI в качестве условия равновесия имеем

$$dG_{T,P} = \Sigma \gamma d\Omega + \Sigma (\mu + mgL) dN = 0,$$

где первое суммирование производится по всем поверхностям раздела, а второе — по всем типам молекул во всех гомогенных фазах. Рассматриваемое здесь виртуальное перемещение заключается в повышении уровня мениска на величину dL . Таким образом, величина поверхности раздела SL возрастет на $2\pi R dL$, а поверхность раздела SV уменьшится на ту же

величину. Тогда первое слагаемое будет равно

$$\Sigma \gamma d\Omega = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \cdot 2\pi R dL.$$

Сумма $\Sigma \mu dN$ равна нулю, так как $\mu_L = \mu_V$ и $dN_L = -dN_V$ [уравнение (78) гл. VI]. Последнюю сумму в правой части уравнения можно вычислить, если учесть, что число молекул с массой m в чистой жидкости с плотностью ρ и объемом $\pi R^2 L$ равно

$$N = \pi R^2 L \rho / m.$$

Таким образом,

$$mgL dN = \pi R^2 L \rho g dL.$$

Следовательно, условие равновесия имеет вид

$$(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \cdot 2\pi R dL + \pi R^2 L (\rho_L - \rho_V) g dL = 0.$$

Используя уравнение (5), получим следующее, хорошо известное выражение для величины поверхностного натяжения на границе между жидкостью и паром:

$$\gamma_{LV} = \frac{RLg(\rho_L - \rho_V)}{2 \cos \alpha}. \quad (6)$$

При критическом состоянии, когда плотности жидкости и насыщенного пара равны, поверхностное натяжение исчезает. У таких жидкостей, как вода и низшие углеводороды, краевой угол мал. У большинства других исследованных до сих пор жидкостей он меньше 10° . Таким образом, ошибка, вносимая приравнованием этого угла нулю, не превышает 1,5%. Этот метод широко использовался исследователями, в частности Рамзаем и Шилдсом [9]. Последний усовершенствовал прибор, прикрепив к нижнему концу капилляра маленький стержень из мягкого железа, что позволило регулировать положение капилляра с помощью электромагнита. В этом случае одной порции жидкости, находящейся в равновесии с паром, достаточно для того, чтобы провести все измерения поверхностного натяжения от тройной точки до критического состояния.

Поверхностное натяжение жидкостей обычно измеряется одним из двух методов. Либо исследуется поверхностное натяжение системы жидкость — инертный газ при атмосферном давлении, либо определяется поверхностное натяжение системы жидкость — насыщенный пар при постоянном общем объеме. Ниже будут приведены примеры применения обоих методов.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РТУТИ

Наиболее полные данные по поверхностному натяжению жидкой ртути при атмосферном давлении получены Биркемшоу [10] методом максимального давления в пузырьках. В опытах использовался кварцевый капилляр, с внутренним радиусом 0,0508 см, а в качестве газа для образования пузырьков — водород. Значения поверхностного натяжения, интерполлированные к равным температурным интервалам между точками замерзания и кипения ртути, приведены во втором столбце табл. 2. Их можно выразить эмпирическим уравнением

$$\gamma \text{ (дин/см)} = 463,6 + 8,32 \cdot 10^{-2} T - 3,125 \cdot 10^{-4} T^2, \quad (7)$$

где T — абсолютная температура. В соответствии с этим уравнением поверхностное натяжение имеет максимальное значение 469,1 дин/см при 130° K и обращается в нуль при 1358° K . Так как γ представляет собой свободную поверхностную энергию на единицу поверхности раздела фаз, то

Таблица 2

Поверхностное натяжение и некоторые обуславливаемые им свойства ртути при атмосферном давлении

$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma, \text{эрг/см}^2$	$\gamma - T (d\gamma/dT)_P, \text{эрг/см}^2$	$\omega \times 10^{16}, \text{см}^2/\text{молекула}$	$\gamma\omega \times 10^{13}, \text{эрг/молекула}$
-40	466	481	10,52	4,903
0	463	487	10,58	4,900
+40	459	494	10,63	4,879
80	454	502	10,69	4,852
120	448	512	10,73	4,807
160	441	521	10,78	4,755
200	433	534	10,84	4,693
240	424	546	10,89	4,617
280	414	559	10,94	4,529
320	403	574	10,99	4,429
360	391	589	11,05	4,319

$\gamma - T(d\gamma/dT)_P$ по уравнению Гиббса — Гельмгольца равно полной поверхностной энергии (или, точнее, поверхностному теплосодержанию) на единицу поверхности. Числовые значения, приведенные в третьем столбце, показывают, что теплосодержание поверхности раздела фаз в противоположность свободной энергии поверхности увеличивается с ростом температуры.

Для физической химии представляет большой интерес поверхностная энергия, отнесенная не к единице площади поверхности, а к площади, приходящейся на одну молекулу на поверхности. Чтобы оценить размеры этой площади, приходится использовать некоторые предположения о структуре поверхности. Здесь начинаются догадки. Если приять, что молекулы в поверхностном слое расположены симметрично друг относительно друга, то площадь, приходящаяся на молекулу, можно выразить через среднее межмолекулярное расстояние a (в слое) и структурную константу κ , аналогичную используемой при изучении кристаллов:

$$\omega = \kappa a^2. \tag{8}$$

Этих допущений самих по себе еще не достаточно, так как необходимо знать также тип предполагаемого симметрического расположения. Если, например, молекулы на поверхности жидкости образуют гранецентрированную кубическую решетку, то $\kappa = 1$ для грани (100) и $2^3/3 = 0,943$ для грани (011).

Хотя последнее энергетически предпочтительнее, примем здесь, что все молекулы на поверхности ртути лежат в плоскости (100). Тогда по величине плотности жидкости при различных температурах можно определить значение средней площади, приходящейся на одну молекулу (см. табл. 2, четвертый столбец). Полученные таким образом свободные энергии, приходящиеся на одну молекулу поверхности (последний столбец табл. 2 и рис. 3), можно удобно обобщить эмпирическим уравнением

$$\gamma\omega \times 10^{13} \text{ (эрг/молекула)} = 4,682 + 1,8 \cdot 10^{-3}T - 3,75 \cdot 10^{-6}T^2. \tag{9}$$

Соответственно мольное теплосодержание поверхности равно

$$H_\sigma = \frac{N_0}{J} \left\{ \gamma\omega - T \left[\frac{d(\gamma\omega)}{dT} \right]_P \right\} = 6781 + 5,431 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ (кал/моль)}. \tag{10}$$

Здесь N_0 — число Авогадро, а J — коэффициент Джоуля. Следовательно, во всей исследованной области вычисленное мольное теплосодержание поверхности возрастает с 7076 до 8958 кал. Скрытая теплота парообразования

в той же области температур уменьшается с 14952 до 14310 кал. Отношение H_σ/L , где L — скрытая теплота парообразования, возрастает с 0,442 при абсолютном нуле температур до 0,626 в точке кипения. Это отношение будет рассмотрено ниже. Из приведенных величин теплосодержания или путем непосредственного дифференцирования уравнения (10) получим теплоемкость поверхности при атмосферном давлении и средней температуре опыта. Она равна $2,37 R$.

Поверхностное натяжение жидкой ртути при ее равновесии с насыщенным паром также было измерено примерно в той же области температур. Анализируя приведенные Ван-Аркелем [11] данные тем же способом, получим следующее эмпирическое уравнение для молекулярной поверхностной энергии в системе с постоянным общим объемом:

$$\gamma\omega \times 10^{13} \text{ (эрг/молекула)} = 5,096 + 4,29 \cdot 10^{-4} T - 2,775 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (11)$$

Рис. 3. Молекулярная свободная энергия поверхности ртути при атмосферном давлении (в эрг/молекула).

из которого найдем полную мольную энергию поверхности

$$E_\sigma = \frac{N_0}{J} \left\{ \gamma\omega - T \left[\frac{d(\gamma\omega)}{dT} \right]_V \right\} = 7381 + 4,02 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ (кал/моль)}. \quad (12)$$

Теплоемкость поверхности в системе с постоянным общим объемом

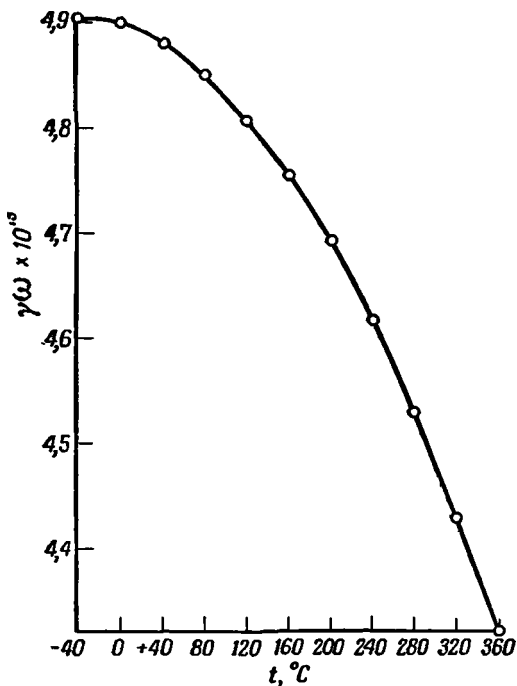
$$C_\sigma = (dE_\sigma/dT)_V \quad (13)$$

равна $1,75 R$ при 433°K . Отношение E_σ/L_s при абсолютном нуле температур в соответствии с этими данными равно 0,482.

Сравнение результатов, полученных двумя методами, показывает, что они не совсем согласуются. Так, значения γ в точке кипения, которые должны были бы совпадать, отличаются на 15 дин/см , а величины H_σ и E_σ при абсолютном нуле температур, которые также должны быть равны между собой, отличаются на 600 кал/моль . Более того, разница между вычисленными значениями теплоемкостей слишком велика. Если считать обе серии наблюдений равноценными, то можно найти, что

$$H_\sigma(T=0) = 7080 \pm 300 \text{ кал}; \quad C_\sigma/R = 2,06 \pm 0,031; \\ (E_\sigma/L)_{T=0} = 0,462 \pm 0,02. \quad (14)$$

Теплоемкость одноатомных жидкостей в поверхностном слое между точками плавления и кипения равна приблизительно $2R$, как если бы поверхностный слой был на две трети газообразным и на одну треть жидким.



ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В РАВНОВЕСИИ С ЕГО НАСЫЩЕННЫМ ПАРОМ

Рамзай и Шилдс [9] при помощи уже описанного метода измерили поверхностное натяжение различных жидкостей в равновесии с их насыщенным паром в области температур от 20° С до температуры лишь на несколько градусов ниже критической. Для использования этих точных данных для четыреххлористого углерода совместно с другими данными их удобно выразить эмпирическим уравнением

$$\gamma = 62,99 - 1,301 \cdot 10^{-1} T - 1,276 \cdot 10^{-5} T^2 + 7,33 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (15)$$

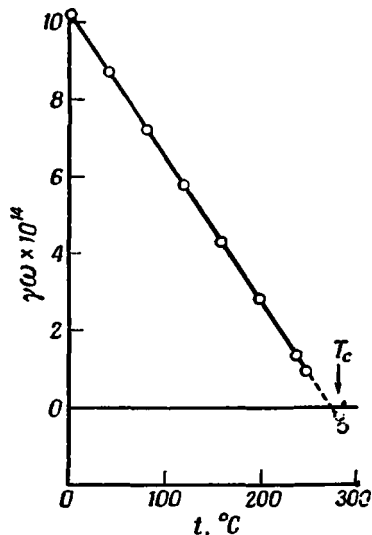
которое воспроизводит большинство экспериментальных точек абсолютно точно: многие в пределе 0,01 дин/см и ни в одном случае расхождение не превышает 0,02 дин/см. По этому уравнению γ равно нулю при 274° С, что примерно на 9° ниже критической температуры и на 24° выше максимальной температуры измерений.

Используя экспериментальные значения мольных объемов и принимая для жидкости гранецентрированный тип расположения молекул, получим для средних молекулярных площадок и свободных поверхностных энергий значения, приведенные в четвертом столбце табл. 3. Свободная энергия уменьшается линейно с температурой (рис. 4) согласно уравнению

$$\gamma \omega \cdot 10^{14} = 20,28 - 3,687 \cdot 10^{-2} T \quad (16)$$

или

$$\gamma \omega = 1479k - 2,687kT,$$



Р и с. 4. Молекулярная поверхностная энергия четыреххлористого углерода в равновесии с насыщенным паром (в эрг/молекула).

Таблица 3

Поверхностное натяжение и некоторые другие свойства четыреххлористого углерода в равновесии с его насыщенным паром

t, °C	γ, эрг/см ²	ω × 10 ¹⁶ , см ³ /молекула	γω × 10 ¹⁴ , эрг/молекула	
			опытные данные	расчетные значения
0	27,99	36,37	10,18	10,21
40	23,27	37,56	8,74	8,74
80	18,69	38,92	7,27	7,26
120	14,33	40,48	5,80	5,78
160	10,21	42,37	4,33	4,31
200	6,35	44,93	2,85	2,83
240	2,79	48,99	1,37	1,37
250	1,94	50,90	0,99	1,00
283,15	-0,70	74,54	-0,52	-0,22

где k — постоянная Больцмана. Для удобства можно ввести сюда найденную на опыте величину (556,31) критической температуры T_c и написать

$$\gamma\omega = 2,659kT_c [1 - 1,01(T/T_c)]. \quad (17)$$

Это уравнение показывает, что предельное значение молекулярной свободной поверхностной энергии (при $T=0$) равно приблизительно $(8/3)kT_c$ и что $\gamma\omega$ становится равным нулю при температуре, которая примерно на 1% ниже критической. Молярная свободная поверхностная энергия этой жидкости при тех же условиях, очевидно, не зависит от температуры, т. е.

$$E_\sigma = \frac{N_0}{J} \left\{ \gamma\omega - T \left[\frac{d(\gamma\omega)}{dT} \right] \right\} = 2938 \text{ кал} \approx \frac{8}{3} RT_c. \quad (18)$$

Скрытая теплота парообразования для четыреххлористого углерода при абсолютном нуле равна 11 220 кал. Следовательно, $E_\sigma/L_s = 0,262$.

ЗАКОН ЭТВЕША

Если γ — поверхностное натяжение, а ω — средняя площадь, приходящаяся на одну молекулу, то свободная энергия на один грамм-моль вещества на поверхности равна

$$A_\sigma = N_0 \gamma\omega. \quad (\text{VI.89})$$

Обозначая через V_m молярный объем жидкости, можно, очевидно, написать

$$\omega = \kappa (V_m/N_0)^{2/3}, \quad (19)$$

где κ — структурный множитель, по порядку величины близкий к единице. Тогда

$$A_\sigma = \kappa N_0^{1/3} (\gamma V_m)^{2/3}. \quad (20)$$

Величина $(\gamma V_m)^{2/3}$ часто не совсем правильно называется молярной поверхностной энергией. Как показал Этвеш [12], она линейно уменьшается с температурой. На основании этого наблюдения и того факта, что поверхностное натяжение исчезает при $T = T_c - 6$, закон Этвеша можно записать в виде

$$(\gamma V_m)^{2/3} = K (T_c - 6 - T), \quad (21)$$

где K — константа, приблизительно равная 2 для многих неполярных жидкостей (табл. 4). Для полярных жидкостей $K < 2$ и увеличивается с ростом

Таблица 4

Определение полной поверхностной энергии (кал/моль) по константе Этвеша

Жидкость	K	T_c	E_σ	L_s	E_σ/L_s
Ag	2,02	150,66	745	2 278	0,431
Hg	—	1708	7080	15 327	0,462
H ₂	1,328	31,18	92	220	0,418
N ₂	2,00	125,97	612	1 711	0,358
CO	2,00	132,88	647	1 981	0,326
N ₂ O	2,22	308,5	1711	4 100	0,417
CS ₂	2,022	546,15	2784	8 444	0,330
CCl ₄	2,1052	556,31	2951	11 220	0,263
C ₆ H ₆	2,104	556,6	2952	11 434	0,258

температуры. У веществ с большим молекулярным весом, таких, как амилстеарат или трибензиламин, $K > 2$. Неоднократно делались попытки при помощи закона Этвеша оценить степень полимеризации жидкостей [13]. Если r — число звеньев полимера, то истинный молекулярный вес полимера будет равен rM , где M — молекулярный вес мономера. Если принять, что $d[\gamma(rM/q)^{2/3}]/dT = K = 2$ (нормальное значение), а на опыте найдена величина $d[\gamma(M/q)^{2/3}]/dT = K$ (опытное значение), то

$$r = \left[\frac{K \text{ (норм.)}}{K \text{ (опытн.)}} \right]^{3/2}. \quad (22)$$

Настоящий метод не вполне совершенен, поскольку позволяет получить лишь качественные результаты, и его нельзя применять без проверки другими методами. Так, для жидкой серы, например, r получается равным 6, в то время как истинное значение r равно 8 (см. гл. XVII).

Полная поверхностная энергия жидкостей, подчиняющихся соотношению (21), полученная по уравнению Гиббса — Гельмгольца, равна

$$E_{\sigma} = \kappa N_0^{1/3} K (T_c - 6). \quad (23)$$

При гранецентрированном кубическом расположении молекул на поверхности κ равно $2^{1/3}$. В этом случае для величины полной поверхностной энергии получатся значения, приведенные в четвертом столбце табл. 4. Кажущаяся разница в 14 кал между значениями для четыреххлористого углерода, приведенным в табл. 4 и найденным из уравнения (18), обусловлена неточностью метода расчета. Наиболее надежны данные для водорода (Оннес и Кюйперс) — в интервале температур между 14 и 20° К и для четыреххлористого углерода и бензола (Рамзай и Шилдс) — между 283 и 523° К.

Избыточную энтропию одного грамм-моля жидкости, находящейся на поверхности, по сравнению с той же величиной для жидкости в объеме легко можно найти по уравнению

$$S_{\sigma} = -(dA_{\sigma}/dT)_V = (N_0^{1/3}/J) \kappa K = 2,021 \kappa K,$$

откуда

$$S_{\sigma}/R = 1,018 \kappa K. \quad (24)$$

Сравнение данных, приведенных в табл. 2 и 3 гл. VI, показывает, что S_{σ} лежит между значениями энтропии вещества в точках плавления и кипения и что она составляет приблизительно одну четвертую часть величины энтропии в точке кипения. Это соотношение справедливо даже для водорода.

СООТНОШЕНИЕ СТЕФАНА

Стефан [14] высказал мысль, что энергия, приобретаемая молекулой при переходе из объема жидкости на поверхность, должна быть равна энергии, приобретаемой молекулой при дальнейшем переходе с поверхности в пар. Принимая поправку Оствальда [15] относительно природы скрытой теплоты парообразования, можно сказать, что стефановское соотношение соответствует утверждению, что $E_{\sigma}/L = 1/2$. Как это было показано при обсуждении данных для ртути, экспериментальное значение при абсолютном нуле температуры больше 1/2, а в точке кипения меньше 1/2. Как показал Оствальд для диэтилового эфира*, предположение Стефана оправдывается только при некоторой температуре, лежащей между этими точками.

Допустим, что полную поверхностную энергию системы, содержащей N_L молекул жидкости в объеме и N_{σ} молекул на поверхности, можно прирав-

* См. также [16].

нять сумме энергий взаимодействия ближайших соседних молекул. Тогда общая потенциальная энергия системы, выраженная через координационные числа c и энергию взаимодействия изолированной пары молекул φ , будет равна

$$U = N_L \left(\frac{1}{2} c_L \varphi \right) + N_\sigma \left(\frac{1}{2} c_\sigma \varphi \right),$$

где c_L — координационное число молекулы, находящейся в объеме жидкости, а c_σ — координационное число молекулы, находящейся в поверхностном слое. Следует отметить, что последнее равно общему числу ближайших соседей одной молекулы, включающему как расположенные внизу молекулы жидкости, так и молекулы на поверхности. Если обозначить через N общее число молекул в системе, то

$$N = N_L + N_\sigma$$

и

$$U = (1/2) N c_L \varphi + (1/2) N_\sigma (c_\sigma - c_L) \varphi. \quad (25)$$

Первое слагаемое, стоящее в правой части уравнения (24), представляет собой, очевидно, потенциальную энергию N молекул жидкости в системе без поверхности, а второе слагаемое — добавочную потенциальную энергию, которая появляется, когда N_σ этих молекул находится на поверхности. То же самое соотношение можно получить, прибегая к следующим рассуждениям. Начальная энергия системы, содержащей N молекул жидкости, равна $N(1/2)c_L\varphi$. Чтобы разделить жидкость на две части, необходимо затратить работу $N_\sigma(1/2)(c_\sigma - c_L)\varphi$, так как N_σ молекул, которые раньше обладали средней энергией $(1/2)c_L\varphi$ каждая, теперь имеют среднюю энергию только $(1/2)c_\sigma\varphi$. Складывая эти выражения, снова получим уравнение (25). Очевидно, можно написать

$$U = U_L + U_\sigma, \quad (26)$$

где

$$U_\sigma = (1/2) N_\sigma (c_\sigma - c_L) \varphi. \quad (27)$$

Так как для всех молекулярных пар в конденсированных системах φ отрицательно и так как c_σ должно быть меньше c_L , то поверхностная энергия U_σ положительна, т. е. молекулы при переходе из объема жидкости на поверхность приобретают энергию, как если бы они поднимались вверх в поле земного притяжения. При абсолютном нуле, когда эти предположения также сохраняют силу, U_L для одного грамм-моля жидкости равна $-L_s$, а $U_\sigma = E_\sigma$. Отсюда, исключая φ , найдем, что стефановское соотношение полностью определяется координационными числами молекул в объеме жидкости и на ее поверхности:

$$\frac{E_\sigma}{L_s} = 1 - \frac{c_\sigma}{c_L}. \quad (28)$$

Таковы основы вывода Вольфа и Клапрота [17]. Некоторые экспериментальные значения отношения Стефана приведены в табл. 4. Рассчитанные Холлом [18] значения 0,455 (Ne), 0,422 (Ne), 0,420 (Ar), 0,418 (H₂) и 0,465 (Hg) хорошо согласуются с уравнением (14). За исключением CCl₄, данные табл. 4 также подтверждаются расчетами [19], согласно которым соотношения Стефана равны 0,323 (CS₂), 0,313 (CCl₄) и 0,294 (C₆H₆). Ван-Урк [20] получил другие значения соотношения Стефана: 0,282 (Ne), 0,252 (Ar), 0,249 (N₂), 0,253 (CO), 0,266 (O₂), 0,17 (CO₂) и 0,19 (CCl₄), которые, как правило, занижены. Последняя величина, конечно, ошибочна, так как при ее расчете были приняты заниженное E_σ и завышенное L_s .

В качестве средних величин приемлемы, по-видимому, следующие: 0,43 для одноатомных молекул и водорода, 0,34 для азота и трехатомных молекул и 0,26 во всех остальных случаях. Учитывая, что расчеты строились на основе модели, для которой $c_L=12$, найдем с помощью уравнения (28) целочисленные значения c_σ равными соответственно 7, 8 и 9. Таким образом, число соседних молекул на поверхности жидкости может принимать значение от половины до трех четвертей числа соседних молекул в объеме жидкости. В одном из следующих разделов этой главы величина отношения Стефана будет вычислена через константы уравнения Ми, m и n .

**ПРИБЛИЖЕННАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
ЧИСТЫХ НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Проинтегрируем по частям выражение [вывод его будет приведен в ходе дальнейшего изложения, см. уравнение (67)] для произведения поверхностного давления Π на площадь Ω молекулярной пленки, принимая, что φ резко возрастает, когда среднее межмолекулярное расстояние становится меньше σ . В этом случае

$$\begin{aligned} \Pi\Omega &= NkT + \frac{\pi N^2 kT}{\Omega} \int_0^\infty (1 - e^{-\varphi/kT}) a da = \\ &= NkT + \frac{\pi N^2 kT}{\Omega} \int_0^\sigma (1 - e^{-\varphi/kT}) a da + \frac{\pi N^2 kT}{\Omega} \int_\sigma^\infty (1 - e^{-\varphi/kT}) a da = \\ &= NkT + \frac{\pi N^2 kT}{\Omega} \frac{\sigma^2}{2} + \frac{\pi N^2 kT}{\Omega} \int_\sigma^\infty (1 - e^{-\varphi/kT}) a da. \end{aligned}$$

Ограничиваясь только двумя первыми членами разложения экспоненты в ряд, получим $1 - e^{-\varphi/kT} \approx \varphi/kT$. Применяя уравнение Ми

$$\varphi = \frac{D_e}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^m \right], \tag{VII,39}$$

найдем, что

$$\frac{\Pi\Omega}{NkT} = 1 + \frac{\pi\sigma^2}{2\omega} \left[1 - \frac{2(n^n/m^m)^{\frac{1}{n-m}} D_e}{(n-2)(m-2)kT} \right]. \tag{29}$$

При замене P на поверхностное давление Π и среднего молекулярного объема $v = V/N$ на молекулярную площадь $\omega = \Omega/N$ это выражение точно совпадает с уравнением (19) гл. XIV. Так как Π для чистой жидкости равно $-\gamma$, то

$$\gamma\omega = \left[\frac{\pi\sigma^2}{\omega} \frac{(n^n/m^m)^{\frac{1}{n-m}} D_e}{(n-2)(m-2)} \right] - \left(\frac{\pi\sigma^2}{2\omega} + 1 \right) kT. \tag{30}$$

Это выражение, очевидно, может объяснить закон Этвеша. Прямое сопоставление этого уравнения с опытными данными незакономерно, так как оба члена в правой его части представляют собой функции средней молекулярной площади. Однако основное изменение $\gamma\omega$ с температурой происходит вследствие влияния последней на величину поверхностного натяжения. Следовательно, пренебрегая коэффициентом поверхностного расширения, можно сравнить

это уравнение с эмпирическим уравнением, полученным для жидкостей, подобных четыреххлористому углероду:

$$\gamma\omega = \frac{8}{3} kT_c - \frac{8}{3} kT. \quad (17a)$$

Таким образом, среднее значение $\pi\sigma^2/\omega$ равно $10/3$, и при $m=6$ $D_e/kT_c=4/3$ или $448/405$, что соответствует n , равному 12 или 9. Более строгий анализ данных в этом направлении хотя и возможен, но не обоснован.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Общее условие равновесия [уравнение (86) гл. VI] в системе, свободной от действия гравитационных и электрических сил и находящейся при постоянных температуре T и общем давлении P , состоит в том, что

$$dG_{T,P} = \sum \mu_i dN_i + \Sigma \gamma d\Omega = 0,$$

где первое суммирование производится по всем компонентам во всех фазах, а второе — по всем поверхностям раздела фаз. Применим это условие к системе, состоящей из одного компонента и двух фаз, например пара и жидкой или твердой фазы (мы обозначим их соответственно индексами G и L). Тогда

$$dG_{T,P} = \mu_G dN_G + \mu_L dN_L + \gamma d\Omega = 0.$$

В замкнутых системах, а их, собственно, обычно только и рассматривают, общее число молекул сохраняется постоянным, так что $dN_G + dN_L = 0$. Следовательно,

$$\mu_G = \mu_L + \gamma \left(\frac{d\Omega}{dN_L} \right)_{T,P}. \quad (31)$$

Допустим, далее, что газообразная фаза непрерывна, а жидкая фаза равномерно разбита на M одинаковых сфер радиусом r . Общая площадь Ω поверхности раздела и общий объем диспергированной жидкой фазы равны

$$\Omega = M \cdot 4\pi r^2; \quad N_L v_L = M (4/3) \pi r^3, \quad (32)$$

где v_L — объем молекулы жидкости. Будем считать его одинаковым для сфер и для недиспергированного образца жидкости при тех же температуре и давлении. Таким образом, основное соотношение между общей площадью поверхности раздела Ω и общим числом молекул N_L в диспергированной фазе имеет вид

$$\Omega = 3N_L v_L / r. \quad (33)$$

Так как N_L и r — независимые переменные, то площадь поверхности раздела может меняться при изменении числа молекул жидкости в системе и постоянном радиусе или при изменении радиуса и постоянном числе частиц. Следовательно,

$$d\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N_L} \right)_r dN_L + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial r} \right)_{N_L} dr$$

и

$$\frac{d\Omega}{dN_L} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N_L} \right)_r + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial r} \right)_{N_L} \frac{dr}{dN_L}.$$

Используя уравнение (33), получим

$$\frac{d\Omega}{dN_L} = \frac{3v_L}{r} - \frac{3N_L v_L}{r^2} \frac{dr}{dN_L}.$$

Из уравнения (32) следует, что $dN_L/dr = (M/v_L)4\pi r^2 = 3N_L/r$. Таким образом,

$$\frac{d\Omega}{dN_L} = \frac{3v_L}{r} - \frac{v_L}{r} = \frac{2v_L}{r}. \quad (34)$$

Отсюда

$$\mu_G = \mu_L + 2\gamma v_L/r. \quad (35)$$

Если пар настолько разрежен, что к нему можно применять уравнение состояния идеального газа, то

$$\mu_G = \mu_L + kT \ln(p/p^0), \quad (XVI,38)$$

где p^0 — давление насыщенного пара жидкости над плоской поверхностью. На основании этого соотношения можем записать

$$kT \ln(p/p^0) = 2\gamma v_L/r,$$

или

$$p/p^0 = e^{2\gamma v_L/rkT}. \quad (36)$$

Таким образом, равновесное давление системы, т. е. давление пара сферических частиц, уменьшается с увеличением их радиуса и становится равным обычному давлению насыщенного пара, когда радиус кривизны стремится к бесконечности [21], т. е. в случае плоской поверхности. Данные, приведенные в табл. 5, показывают, что давление пара над жидкостью, взятой в виде капель с радиусом 100 Å, выше, чем над недиспергированной жидкостью. Рассматриваемые здесь молекулярные объемы и поверхность натяжения относятся к равновесным системам пар — жидкость. Из этих фактов можно сделать вывод о том, что опасность при работе с отравляющими веществами значительно возрастает, если последние находятся в лаборатории в виде мелких капель.

Таблица 5

Давление пара над сферическими каплями жидкости с радиусом 10^{-6} см при 298,1° К

Жидкость	γ , <i>дин/см</i>	$v_L \times 10^{23}$, <i>см³/молекула</i>	p/p^0
Hg	460,6	2,44478	1,735
H ₂ O	69,85	2,9801	1,108
CCl ₄	25,02	16,013	1,216

При выводе соответствующих уравнений по необходимости принималось, что все сферические частицы имеют одинаковые радиусы и что они не оказывают никакого влияния друг на друга, кроме косвенного влияния через газовую фазу. Однако образующиеся в природе или получаемые искусственно диспергированные системы обычно состоят из частиц различного размера. Так как давление пара над малыми частицами больше, чем над большими, последние растут за счет первых. Гравитационное поле, которое здесь не учитывалось, также играет роль, и эта важная для метеорологии проблема усложняется, поэтому ее лучше решать с применением кинетического и статистического методов.

Приведенный здесь вывод непосредственно применим к отдельным сферам, находящимся в равновесии с их собственным паром; этим путем был экспериментально подтвержден закон Томсона.

ПУЗЫРЬКИ В ЖИДКОСТИ

Рассмотрим непрерывную жидкую фазу, в объеме которой равномерно диспергирована газообразная фаза в виде сферических пузырьков пара. Учитывая полную аналогию с приведенным выше выводом и применяя те же

обозначения, найдем, что в состоянии равновесия при постоянном общем давлении

$$kT \ln(p/p^0) = -2\gamma v_G \dot{c}/r, \quad (37)$$

где v_G — молекулярный объем пара. В таком случае давление в пузырьках меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости и неустойчивые по своему характеру пузырьки будут стремиться исчезнуть. Если пузырек сохраняется, то его подъем вверх и выход на поверхность жидкости можно облегчить, поместив в жидкость капилляр с подходящим радиусом; при выходе на поверхность от пузырька останется лишь нижняя половина его сферы — мениск [21а].

«ДЫРОЧНАЯ» ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Если рассматривать свободное пространство внутри жидкости разделенным на отдельные области молекулярных размеров, то можно представить себе чистую жидкость как раствор пустот, или «дырок», в веществе. Тогда уменьшение плотности жидкости с ростом температуры можно объяснить увеличением концентрации «дырок», а вязкое течение рассматривать не как движение молекул в направлении потока, а как движение «дырок» в противоположном направлении. Очевидно, для определения энергии, затрачиваемой на образование в жидкости «дырок» молекулярного размера, нельзя применять метод, использованный в предыдущем разделе при изучении пузырьков газа, так как этот метод был основан на допущении, что пузырек содержит достаточное число молекул газообразного вещества, чтобы к ним можно было применять законы идеальных газов. Однако существуют два других пути, позволяющих оценить величину этой энергии. Согласно первому из них, при возникновении в жидкости «дырки» с радиусом r , равным половине среднего межмолекулярного расстояния a , энергия системы возрастает на величину

$$\epsilon_h = 4\pi r^2 \gamma = \pi a^2 \gamma = (\pi/\kappa) \omega \gamma, \quad (38)$$

где κ определяется из уравнения (8). Для жидкостей, подобных четыреххлористому углероду, энергия, необходимая для возникновения одного грамм-моля «дырок» молекулярного размера при абсолютном нуле, равна

$$E_h = (\pi/\kappa) (E_\sigma)_{T=0} = (\pi/\kappa) (8/3) RT_e = (8,38/\kappa) RT_e. \quad (39)$$

Эта величина не сильно отличается от скрытой теплоты парообразования L_s при абсолютном нуле. Следовательно, энергия, необходимая для возникновения в жидкости «дырки» молекулярного размера, приблизительно та же, что и требующаяся для выхода молекул из жидкости, когда они не оставляют после себя «дырок». Стефановское отношение для таких жидкостей будет равно κ/π , а отношение координационных чисел на поверхности и в объеме жидкой фазы составит

$$\frac{c_\sigma}{c_L} = 1 - \frac{\kappa}{\pi}. \quad (40)$$

Таким образом, для граней (100) и (011) гранецентрированной кубической решетки c_σ/c_L равно соответственно 0,682 и 0,700. При втором способе определения энергии образования «дырок» можно воспользоваться следующими соотношениями [22], в которых фигурируют взаимная потенциальная энергия ϕ изолированной пары молекул, фактор суммирования s и скрытая теплота парообразования λ , приходящаяся на одну молекулу.

Энергия, необходимая для выхода молекулы из жидкости, когда она оставляет после себя «дырку» молекулярного размера	$= -cs\varphi = 2\lambda.$
Энергия, необходимая для выхода молекулы из жидкости, когда она не оставляет после себя «дырки»	$= -(1/2) cs\varphi = \lambda.$
Энергия, необходимая для возникновения в жидкости «дырки» молекулярного размера	$= -(1/2)cs\varphi = \lambda.$

Эйринг [22], развивая свои взгляды на определение концентрации «дырок», вывел выражение для расчета возрастания энтропии, сопровождающего испарение в точке кипения. Изменение энтропии, найденное из его уравнения, согласуется с наблюдаемым на опыте в пределах 20%.

Фюрт [23] применил аналогичные идеи к проблемам течения и вязкости. Рассчитанная им величина константы Этвеша слишком мала. Она занижена в 8/3 раза. Влияние статистического распределения размеров «дырок» рассмотрено Алтаром [24].

РАСТВОРИМОСТЬ ТОНКО РАЗМЕЛЬЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Условие равновесия между насыщенным паром и сферическими каплями жидкости [уравнение (35)] можно непосредственно применить к равновесию между насыщенным раствором и кристаллами твердого вещества. В последнем случае имеем

$$\mu_{\text{насыщ. раств}} = \mu_{\text{крист}} + 2\gamma v_{\text{крист}}/r. \tag{41}$$

Но для разбавленного раствора, в котором не происходит диссоциации или полимеризации,

$$\mu_{\text{насыщ. раств}} = \mu^0 + kT \ln s, \tag{XVII,5}$$

где s — концентрация насыщенного раствора, а μ^0 — химический потенциал растворенного вещества при концентрации, равной единице. Следовательно,

$$kT \ln s = (\mu_{\text{крист}} - \mu^0) + 2\gamma v_{\text{крист}}/r. \tag{42}$$

Стоящий в скобках член можно выразить через s_∞ — предельную растворимость бесконечно большого кристалла. Тогда

$$kT \ln (s/s_\infty) = 2\gamma v_{\text{крист}}/r. \tag{43}$$

Чем тоньше размельчено твердое вещество, тем больше его растворимость. Этот вывод аналогичен закону Томсона. Для одно-одновалентных, полностью диссоциированных электролитов в их насыщенных растворах имеем

$$kT \ln (s/s_\infty) = \gamma v_{\text{крист}}/r \tag{44}$$

и

$$kT \ln (s_2/s_1) = \gamma v_{\text{крист}} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \tag{45}$$

Эти соотношения позволяют вычислить поверхностное натяжение на границе вода — кристалл. Результаты подобного расчета приведены в табл. 6, содержащей значения растворимости [25] двух тонко измельченных кристаллических сульфатов щелочноземельных металлов в воде при 25° С. Несмотря на большое различие в растворимости, свободная энергия, отнесенная к единице поверхности кристалла, у этих солей почти одинакова. Также одинакова у обеих солей и свободная энергия $\gamma\omega$, приходящаяся на одну молекулу, причем она много больше, чем у жидкостей. Согласно более поздней работе [26], эти величины, по-видимому, завышены. Для безводных сульфатов строи-

ция и бария было найдено, что $\gamma = 1300 \text{ эрг/см}^2$. Поверхностное натяжение еще ниже у дигидрата сульфата кальция (370) и простых солей, таких, как фтористый свинец (900) и иодистый свинец (130) [27].

Таблица 6

Экспериментальные данные, необходимые для расчета
поверхностного натяжения на границе раздела
кристалл—вода

Соль	$v_{\text{крист}} \times 10^{23}$, см ³ /молекула	$r \times 10^6$, см	s , мМ	γ , эрг/см ²
CaSO ₄	7,56	20	15,33	3310
			18,2	
BaSO ₄	7,72	18	0,00983	3330
			0,01778	

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА; ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ГИББСА

Рассмотрим N_1 молекул одного типа и N_2 молекул другого типа, находящиеся в системе с постоянным общим объемом V при постоянной температуре T . Пусть система состоит из двух однородных фаз α и β , разделенных слоем, который может иметь неопределенное положение и толщину, но имеет равные площади Ω соприкосновения с обеими однородными фазами (рис. 5, а). Молекулы обоих типов имеют через этот слой доступ в обе фазы. Уравнение (85) гл. VI показывает, что возрастание свободной энергии такой системы может осуществляться только тремя путями:

$$dA_{T, V} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \gamma d\Omega,$$

где γ — поверхностное натяжение. Химические потенциалы, конечно, одинаковы независимо от того, в какой фазе находятся молекулы. Гиббс сравнил эту реальную систему с идеализированной, в которой нет разделяющего слоя и обе фазы остаются абсолютно однородными вплоть до воображаемой математической поверхности раздела (рис. 5, б). Теперь при постоянной температуре и постоянном общем объеме возможно следующее изменение свободной энергии:

$$dA_{T, V}^{\alpha} = \mu_1^{\alpha} dN_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha} dN_2^{\alpha}$$

и

$$dA_{T, V}^{\beta} = \mu_1^{\beta} dN_1^{\beta} + \mu_2^{\beta} dN_2^{\beta}.$$

Так как обе фазы находятся в равновесии, то величины μ для обоих сортов молекул во всей системе одинаковы. Поэтому верхние индексы у μ можно опустить. Если бы не было принято условие постоянства общего объема, то было бы необходимо добавить члены, подобные $-P^{\alpha} dV^{\alpha}$. Однако при принятых здесь условиях $dV^{\alpha} = -dV^{\beta}$, а давления должны быть одинаковы.

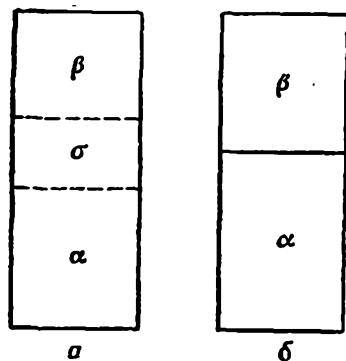


Рис. 5. Схематическое изображение двухфазной системы. а — действительная система с двумя однородными фазами и разделяющим слоем; б — воображаемая система с двумя однородными фазами с гипотетическим контактом без разделяющего слоя.

По аналогии с уравнением (25) запишем выражение для поверхностной свободной энергии в следующем виде:

$$A^\sigma = A - (A^\alpha + A^\beta), \quad (46)$$

где A — свободная энергия реальной системы, а величина, стоящая в скобках, — сумма свободных энергий двух гомогенных фаз, гипотетически соприкасающихся без разделяющего слоя. Тогда

$$\begin{aligned} dA_{T, v}^\sigma &= dA_{T, v} - (dA_{T, v}^\alpha + dA_{T, v}^\beta) = \\ &= \mu_1 (dN_1 - dN_1^\alpha - dN_1^\beta) + \mu_2 (dN_2 - dN_2^\alpha - dN_2^\beta) + \gamma d\Omega \end{aligned}$$

или для каждого вида молекул

$$\begin{aligned} dN_i^\sigma &= dN_i - dN_i^\alpha - dN_i^\beta, \\ dA_{T, v}^\sigma &= \sum \mu_i dN_i^\sigma + \gamma d\Omega. \end{aligned} \quad (47)$$

Таким образом, каждое слагаемое в выражении для свободной поверхностной энергии представляет собой произведение фактора интенсивности (μ или γ) на дифференциал фактора экстенсивности (dN или $d\Omega$). Это выражение можно проинтегрировать в пределах от системы, не содержащей молекул на поверхности раздела и не имеющей вообще таких поверхностей, до системы, содержащей заданное число молекул каждого сорта и имеющей заданную величину поверхности раздела.

Суммирование необходимо проводить при условии постоянства состава промежуточного слоя и, конечно, постоянства температуры и общего объема (аналогичный пример подробно разобран в гл. VI). Тогда

$$A_{T, v}^\sigma = \sum \mu_i N_i^\sigma + \gamma \Omega. \quad (48)$$

Дифференцируя это выражение и вычитая исходное соотношение (47), получим

$$\sum N_i^\sigma d\mu_i + \Omega d\gamma = 0. \quad (49)$$

Этот вывод Гиббса очень похож на выводы Дюгема и Маргулиса; подобный результат можно получить многими различными способами [28]. Избыточная поверхностная концентрация молекулы какого-либо типа будет равна

$$\Gamma_i = N_i^\sigma / \Omega = (N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta) / \Omega, \quad (50)$$

где N_i — общее число молекул типа i во всей гетерогенной системе; N_i^α — число молекул этого типа, которые содержались бы в гомогенной фазе α , если бы эта фаза распространялась до гипотетической границы раздела, при условии, что давление и состав соответствуют равновесию; N_i^β — аналогичное число молекул для фазы β . Таким образом, изотерма адсорбции Гиббса имеет вид

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (51)$$

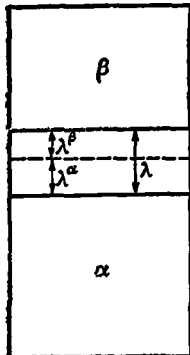
Для того чтобы оценить, какие допущения необходимо сделать относительно величин Γ для вещества с большей концентрацией, следует рассмотреть разделяющий слой несколько более подробно. Обозначим через λ толщину разделяющего слоя, а через λ^α — высоту гипотетической границы раздела над нижней физической границей (рис. 6). Тогда избыточную концентрацию, соответствующую изотерме адсорбции, можно выразить через объемную концентрацию:

$$\Gamma_i = n_i^\sigma (\lambda^\alpha - \lambda^\beta) - (n_i^\alpha \lambda^\alpha + n_i^\beta \lambda^\beta),$$

где n_i — объемная концентрация в молекулах на 1 см^3 . Таким образом, для первых двух компонентов имеем

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= (n_1^\sigma - n_1^\alpha) \lambda^\alpha + (n_1^\sigma - n_1^\beta) \lambda^\beta, \\ \Gamma_2 &= (n_2^\sigma - n_2^\alpha) \lambda^\alpha + (n_2^\sigma - n_2^\beta) \lambda^\beta.\end{aligned}$$

Предположим, что Γ_1 , относящиеся к компоненту с большей концентрацией, можно принять равным нулю. Тогда, принимая во внимание, что $\lambda = \lambda^\alpha + \lambda^\beta$, получим



$$\Gamma_2 = \left[n_2^\sigma - n_2^\alpha \left(\frac{n_1^\beta - n_1^\sigma}{n_1^\beta - n_1^\alpha} \right) - n_2^\beta \left(\frac{n_1^\sigma - n_1^\alpha}{n_1^\beta - n_1^\alpha} \right) \right] \lambda. \quad (52)$$

Если это уравнение применить к системе, в которой концентрации обоих компонентов в фазе β ничтожно малы, то оно примет вид

$$\Gamma_2 = \left[n_2^\sigma - n_1^\sigma \left(\frac{n_2^\alpha}{n_1^\alpha} \right) \right] \lambda. \quad (53)$$

Это предположение при рассматриваемых обстоятельствах эквивалентно помещению границы раздела в положение, для которого

$$\lambda^\alpha = \left(\frac{n_1^\sigma}{n_1^\alpha} \right) \lambda. \quad (54)$$

Р и с. 6. Горизонтальные линии — границы раздела; сплошные линии — действительные границы; пунктирная линия — гипотетическая граница.

Применяя уравнение (51) к двухкомпонентным системам с одной поверхностью раздела, получим

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2.$$

Считая, что первая компонента имеет большую концентрацию и что Γ_1 можно принять равным нулю, найдем:

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (55)$$

Если одна из фаз представляет собой жидкий раствор, то для μ_2 можно принять одно из данных в гл. XVII определений химического потенциала, например по уравнению Рауля [уравнение (4) гл. XVII] или Ван-Лаара [уравнение (38) гл. XVII]. Используя простейшее выражение Вант-Гоффа

$$\mu_2 = \mu_2^0 + kT \ln n_2, \quad (\text{XVII}, 20)$$

получим

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} = -\frac{d\gamma}{kT d \ln n_2} = -\frac{n_2}{kT} \frac{d\gamma}{dn_2}. \quad (56)$$

В такой форме изотерма адсорбции Гиббса впервые подверглась экспериментальной проверке [29] с различными растворенными веществами на поверхности раздела ртуть — вода, а также с сапонином и пеларгоновой кислотой на поверхности раздела вода — воздух. Пеларгоновая кислота слабо растворима в воде, но эта растворимость достаточна для измерения величины $d\gamma/dn_2$ с точностью до 25%. Так определяются слагаемые, стоящие в правой части уравнения (56). Избыточная поверхностная концентрация определялась пропусканием через водный раствор потока воздушных пузырьков одинакового радиуса r со столь малой скоростью, что на поверхности раздела вода — воздух устанавливалось равновесие раньше, чем пузырьки покинут раствор. Пусть за время эксперимента было пропущено N пузырьков, тогда полная поверхность раздела будет равна $N(4\pi r^2)$. Если начальная концентрация раствора n_2^0 , а конечная n_2^∞ молекула/см³, то убыль числа моле-

кул растворенного вещества в растворе составит $(n_2^0 - n_2^\infty)V$, где V — объем раствора в кубических сантиметрах. Таким образом, избыточная поверхностная концентрация будет равна $(n_2^0 - n_2^\infty)V/N(4\pi r^2)$ минус n_2^∞ . Было найдено, что уравнение (52) согласуется с опытными данными в пределах ошибок опыта.

Численное значение Γ_2 для пеларгоновой кислоты на поверхности раздела воздух — вода оказалось равным $4,55 \cdot 10^{14}$ молекула/см³, следовательно, $1/\Gamma_2 = 22 \cdot 10^{-16}$ см²/молекула. Несмотря на ненадежность опытных данных, этот вывод очень интересен в следующем отношении: если в уравнение (53) подставить вместо n_2^0 концентрацию молекул пеларгоновой кислоты в чистой конденсированной фазе (эта концентрация равна $3,35 \cdot 10^{21}$ молекула/см³), то можно найти, что λ равно $13,8 \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина очень близка к длине неразветвленной цепи из десяти атомов углерода, рассчитанной по межъядерным расстояниям углерод — углерод, при условии, что атомная цепочка выпрямлена настолько, насколько это позволяют тетраэдрические валентные углы. Эти ранние эксперименты показывают, что если межфазный слой состоит главным образом из молекул относительно нерастворимого вещества, то толщина такого слоя равна максимальной длине гибкой молекулы этого вещества. Этот вывод был подтвержден прямым исследованием адсорбированного слоя при помощи рентгеновских лучей, а также другими методами, отдельные из которых рассмотрены ниже.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ

Траубе [30] нашел, что в разбавленных водных растворах разность между поверхностным натяжением чистого растворителя и раствора пропорциональна концентрации n_2 растворенного вещества в жидкой фазе

$$\Pi_s = \gamma^0 - \gamma = Kn_2. \quad (57)$$

Здесь K — эмпирическая константа, которая положительна, если растворенное вещество не диссоциирует на ионы, и отрицательна для электролитов. Следовательно, для неэлектролитов Π_s — положительная величина, представляющая собой боковое давление, которое производит пленка на границу, отделяющую ее от чистой поверхности воды. Принимая во внимание уравнение (56), для разбавленных водных растворов неэлектролитов получим

$$\Gamma_2 = \Pi_s/kT. \quad (58)$$

Если пленка мономолекулярна, то избыточная поверхностная концентрация, согласно уравнению (53), будет равна

$$\Gamma_2 = n_2^\sigma \left(1 - \frac{n_1^\sigma}{n_2^\sigma} \frac{n_2}{n_1} \right); \quad (59)$$

n^σ означает здесь (и в дальнейшем) поверхностную концентрацию, т. е. число молекул на 1 см², а n без верхнего индекса относится к объемной концентрации (молекула/см³) в водной фазе. Следовательно,

$$\Pi_s = n_2^\sigma kT \left(1 - \frac{n_1^\sigma}{n_2^\sigma} \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (60)$$

или приближенно в случае разбавленного раствора

$$\Pi_s = n_2^\sigma kT. \quad (61)$$

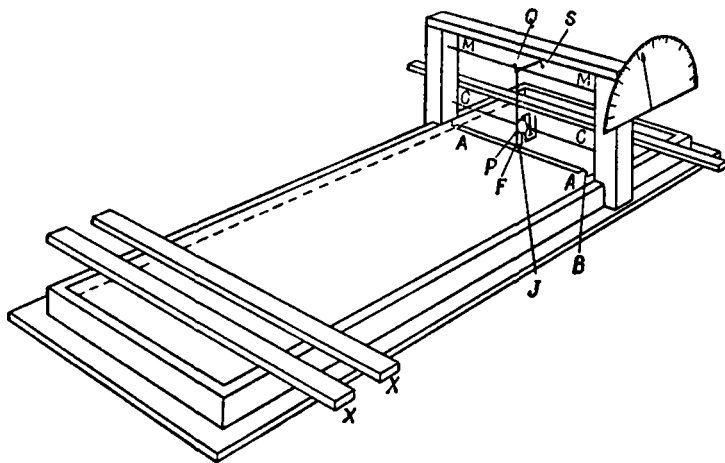
Это соотношение вполне аналогично закону идеальных газов

$$P = n_2 kT. \quad (I,41)$$

В той же самой статье [31]; в которой Ленгмюр дал объяснение опытным данным Траубе по поверхностному натяжению водных растворов, он описывает простые пленочные весы. Эти весы позволяют непосредственно измерять поверхностное давление пленок из нерастворимых веществ.

В последующих работах конструкция весов неоднократно улучшалась и их чувствительность была доведена до $0,01 \text{ дин/см}$. Одна из таких конструкций изображена на рис. 7.

Жидкость наливается в неглубокую длинную кювету. На верхних плоскостях боковых стенок кюветы расположены скользящие «барьеры» ХХ, которые обычно изготавливаются из стекла и покрываются парафином. Эти барьеры ограничивают занятую пленкой поверхность, а также используются для очистки поверхности от загрязнений перед нанесением пленки.



Р и с. 7. Весы Ленгмюра (по Адаму [32]).

Легкий поплавок АА разделяет покрытую пленкой и чистую части поверхности жидкости. Поверхностное давление Π_s , т. е. сила, действующая на единицу длины поплавка, измеряется крутильными весами.

Гибкие нити закрывают зазоры между концами поплавка и боковыми стенками кюветы. Эти нити препятствуют просачиванию пленки и в то же время обеспечивают достаточную подвижность поплавка, необходимую для точного измерения поверхностного давления.

Вещества, молекулы которых содержат длинные цепочки углеродных атомов и по крайней мере одну полярную, растворимую в воде группу (расположенную преимущественно на конце молекулы), образуют пленки молекулярной толщины, часто называемые монослоями. Эти пленки, как правило, сплошные, обладают свойствами двухмерных жидкостей или твердых тел. Во многих случаях в таких пленках цепочки углеводородных атомов располагаются перпендикулярно поверхности жидкости в очень плотной упаковке. Свойства таких пленок позволили определить размеры органических молекул, которые впоследствии были подтверждены и уточнены методом дифракции рентгеновских лучей. Существование сплошных пленок объясняется боковым притяжением молекул в пленке, которое возрастает с увеличением длины углеводородных цепочек.

В 1925 г. Адам и Джессоп [32] при очень низких поверхностных давлениях обнаружили переходные случаи (рис. 8) между сплошными пленками нерастворимых в воде жирных кислот и пленками, имеющими сходство с двухмерными газами или разбавленными растворами.

При бесконечно малых поверхностных давлениях свойства этих пленок приближенно описываются уравнением (58), выведенным для адсорбционных пленок растворимых веществ. Шофилд и Райдил [33] показали, что отклонения от свойств идеальных газов в случае адсорбционных пленок растворимых жирных кислот аналогичны отклонениям для трехмерных паров. Кривые

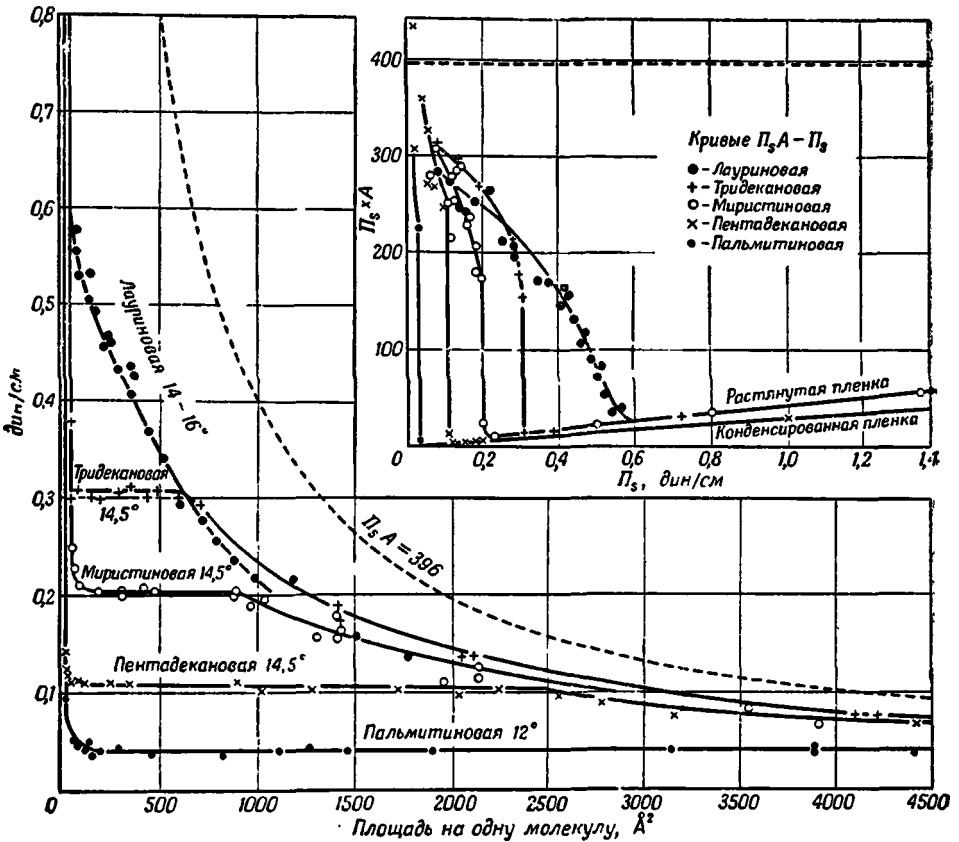


Рис. 8. Зависимость поверхностного давления жирных кислот от площади пленки, приходящейся на одну молекулу (по Адаму [32а]).

зависимости $\Pi_s A$ от Π_s очень схожи с кривыми зависимости PV от P (кривые Амага).

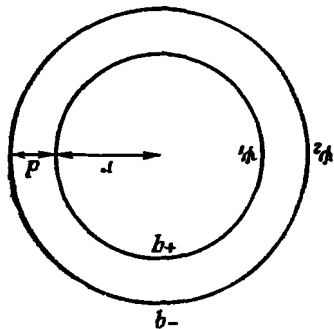
Кривые, приведенные в верхнем правом углу рис. 8, также сходны с кривыми для пара, но соответствуют температурам пара, близким к критической температуре или ниже ее. Кривые зависимости Π_s от A , изображенные на рис. 8, имеют удивительное сходство с кривыми зависимости P от V для изопентана, приведенными на рис. 1 гл. XIV.

Оказывается, что сосуществуют два типа поверхностных фаз, если кривая зависимости Π_s от A горизонтальна, точно так же, как существуют вместе жидкость и пар, когда кривая зависимости P от V имеет горизонтальный участок.

Обширную информацию о свойствах монослоев и других поверхностных явлениях можно найти в монографиях Райдила [34] и Адама [32].

Нет сомнения, что во всех рассмотренных выше случаях, когда стабильные пленки на воде создавались производными насыщенных углеводородов с длинной цепью, полярные группы этих молекул, такие, как $-\text{COOH}$,

— CONH_2 , — COCH_3 , обращены к воде и образуют нижнюю поверхность пленки. Ориентированные полярные молекулы образуют двойной электрический слой с соответствующей ему разностью электростатического потенциала. Прежде чем перейти к экспериментам, позволяющим непосредственно измерить величину этой разности потенциала, выведем в простом виде общую теорему Гельмгольца [34а]. Рассмотрим две концентрические сферы, изображенные на рис. 9. Пусть внутренняя сфера имеет радиус r и электрический заряд $+q$, и пусть она отстоит на некоторое расстояние d от внешней сферы, имеющей равный по величине, но обратный по знаку заряд $-q$.



Р и с. 9. Двойной слой Гельмгольца.

Исходя из определения электрического потенциала, найдем, что потенциалы этих двух поверхностей будут соответственно равны

$$\psi_1 = +q/Dr \text{ и } \psi_2 = -q/D(r+d).$$

Следовательно, если пренебречь величиной d по сравнению с r , то потенциал двойного слоя составит

$$\psi = \psi_1 - \psi_2 = qd/Dr^2.$$

Вводя поверхностную плотность электричества σ , равную в этом случае $q/4\pi r^2$, найдем, что

$$\psi = 4\pi\sigma d/D. \quad (62)$$

Таким образом, разность потенциалов связана с существованием на поверхности разрыва двойного слоя положительного и отрицательного электричества. Разность потенциалов двух сторон этого слоя в 4π раз больше его электрического момента (на единицу площади). Такое определение было дано самим Гельмгольцем. При выводе уравнения (62) подразумевалось, что рассмотренные сферы не проводят электричества и помещены в непрерывную среду с неизменяющейся диэлектрической постоянной D . Этот вывод, однако, справедлив не только для сферы, но и для плоскопараллельных конденсаторов с равномерной поверхностной плотностью заряда. Гуи [35] высказал предположение, что граничный потенциал на поверхности коллоидных частиц мог бы быть связан с наличием некоторого числа ионов данного знака на поверхности частиц и равного числа ионов противоположного знака в объеме среды. Эта идея, как показано в гл. XVIII, была использована Мильнером и другими исследователями при изучении разбавленных растворов электролитов. Измерение подвижности коллоидных частиц в электрическом поле позволяет определить их электрический заряд. Наличием полярных молекул с диполями, расположенными в радиальном направлении, можно, следовательно, объяснить возникновение двойного электрического слоя, но, конечно, нельзя объяснить подвижность частиц в электрическом поле. Для последней цели необходимы некоторые дополнительные гипотезы, такие, как гипотеза о межфазном скольжении [36]. В системах, представляющих экспериментальный интерес, гельмгольцовский двойной слой часто складывается из диффузной части (по Гуи) и плотной части (по Лэмбу). В случае пленок жирных кислот на водном растворе, содержащем достаточно соляной кислоты для подавления диссоциации жирных кислот, слой состоит из ориентированных диполей. Если n_σ — число диполей на 1 см^2 поверхности, а e — заряд на каждом из концов одиночного диполя, то поверхностная электрическая плотность $\sigma = n_\sigma e = n_\sigma \mu / d$, где μ — дипольный момент. Следовательно,

$$\psi = 4\pi n_\sigma \mu / D. \quad (63)$$

Падение потенциала в монослое можно измерить, поместив один электрод в раствор, а другой — в атмосферу воздуха и соединив их с чувствительным электрометром. Аппаратура, применяемая при работе по этому методу, непрерывно совершенствовалась [37]. В приборах Шульмана и Райдила верхний электрод состоял из тонкой медной проволоки, на конец которой наносились микроколичества полония. Радиоактивность полония способствовала

Таблица 7

Скачок потенциала на границе раздела фаз между воздухом и раствором 0,01 н. HCl, разделенных пленкой миристиновой кислоты (по Фрумкин)

$\Gamma_2 \times 10^{14}$, молекула/см ²	$(1/\Gamma_2) \times 10^{-16}$, см ² /молекула	ψ , мв
0		0
2,14	46,7	163
2,57	38,9	201
2,99	33,4	242
3,42	29,3	282
3,85	26,0	316
4,28	23,4	354
4,71	21,2	382
5,13	19,5	381
5,56	18,0	382

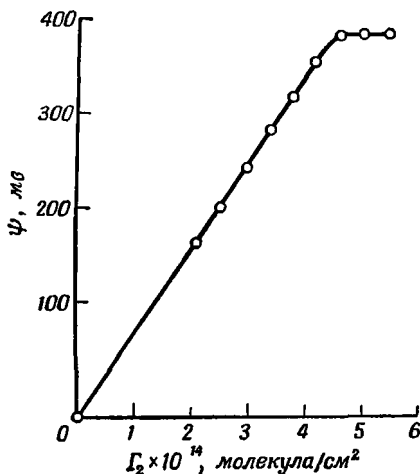


Рис. 10. Скачок потенциала на границе раздела фаз между воздухом и водным раствором 0,01 н. HCl, разделенных пленкой миристиновой кислоты C₁₃H₂₇COOH (по Фрумкин).

электрическому контакту электрода с монослоем. Весы Ленгмюра помещались в цилиндр Фарадея. В табл. 7 и на рис. 10 приведены результаты, полученные Фрумкиным для пленок миристиновой кислоты на 0,01 н. водном растворе соляной кислоты при 15—20° С. Эти результаты показывают, что в широкой области поверхностных концентраций разность потенциалов вначале возрастает линейно с увеличением Γ_2 , а затем при $\Gamma_2 = 4,61 \cdot 10^{14}$ молекула/см², или $1/\Gamma_2 = 21,7 \cdot 10^{-16}$ см²/молекула, становится постоянной. Сравнивая этот результат с рассмотренными ранее изотермами Адама, выражающими зависимость между давлением и площадью, можно заметить, что предельное значение разности потенциалов достигается тогда, когда пленка переходит от разреженного состояния к конденсированному, или, говоря другими словами, когда поверхностный слой становится насыщенным в отношении молекул миристиновой кислоты. Постоянный наклон кривой до этой точки равен $d\psi/d\Gamma_2 = 2,773 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. [$1 \text{ мв} \equiv (1/3) \cdot 10^{-5}$ эл. ст. ед.]. Дифференцируя уравнение (59), получим

$$d\psi/dn_\sigma = 4\pi(\mu/D). \tag{64}$$

Следовательно, в настоящем примере $\mu/D = 2,21 \cdot 10^{-19}$ эл. ст. ед. Для такого слоя не известны в отдельности ни μ , ни D и можно высказать два предположения. Либо можно допустить, что дипольный момент молекулы кислоты в слое такой же, как и в разбавленном растворе, и, таким образом, оценить величину D ; либо допустить, что значение D для кислоты в слое равно значению D в чистой жидкой конденсированной фазе, и, таким образом, найти μ . Так как можно считать, что μ для разбавленной кислоты лежит в пределах от $7 \cdot 10^{-19}$ до $11 \cdot 10^{-19}$, то диэлектрическая проницаемость, согласно первому предположению, должна иметь значение от 3,2 до 5,0. Как будет пока-

зано в следующем разделе, эти величины, по-видимому, слишком занижены. Кривые, аналогичные кривой, приведенной на рис. 10, были получены для водорода, адсорбированного на ряде металлов [37a].

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОНОСЛОЕВ

При выводе суммы по состояниям для реального двухмерного газа, состоящего из адсорбированных на поверхности молекул, Митчелл использовал модель жесткого ротатора, вращающегося вокруг оси, с вершиной, расположенной у поверхности растворителя. При этом принималось, что молекула прецессирует вокруг нормали к поверхности растворителя, а ее полярная головная группа представляет собой электрический диполь, расположенный у вершины оси. Силы, действующие между молекулами, принимаются радиальными и считаются функциями четырех эйлеровских углов и расстояния a между средними положениями центров тяжести. Так же считается, что центры тяжести лежат на нормалях, проходящих через вершины. Большая сумма по состояниям имеет тот же вид, что и в теории диссоциации, и соответствует адсорбированным молекулам, которые частично свободны, а частично димеризованы, как в случае реальных газов, рассмотренных в гл. XIV. Выражение для свободной энергии и уравнение состояния выводятся тогда обычным путем. Вывод Митчелла не будет здесь рассматриваться полностью, а уравнение состояния будет получено с применением метода вириала, который, как показал Митчелл, приводит к тому же результату.

Применяя теорему вириала к двумерному ансамблю химически идентичных молекул с массой m , получим выражение

$$\Sigma (1/2) mc^2 = -(1/2) \Sigma (Xx + Yy), \quad (65)$$

в левой части которого суммируются кинетические энергии всех молекул в системе, а в правой части (величины в скобках) — для всех пар молекул. Для каждой молекулы $(1/2)mc^2 = (1/2)mu^2 + (1/2)mv^2$. Следовательно, если система подчиняется законам классической механики, то закон равномерного распределения энергии по степеням свободы приводит к выражению

$$NkT = -(1/2) \Sigma (Xx + Yy), \quad (66)$$

где N — общее число молекул. Это уравнение заменяет уравнение (197) гл. II. Как и в трехмерной задаче, разложим правую сторону уравнения (66) на компоненты, соответствующие внешним и внутренним силам:

$$NkT = -(1/2) \Sigma (Xx + Yy)_{\text{внешн}} - (1/2) \Sigma (Xx - Yy)_{\text{внутр.}}$$

Чтобы оценить первый член этого уравнения, рассмотрим на поверхности прямоугольник с длиной x и шириной y . Пусть поверхностное давление, производимое молекулами внутри этого прямоугольника, будет равно Π_s *дин/см.* Таким образом, на правую стенку молекулы давят с силой $\Pi_s y$, а стенка в свою очередь оказывает противодействие с силой $-\Pi_s y$. Так как среднее расстояние молекул от правой стенки равно $(1/2)x$, то среднее значение ΣXx для нее будет равно $-(1/2)\Pi_s yx$. Противоположная стенка действует с такой же силой, поэтому полное значение $\Sigma Xx = -\Pi_s yx$. Среднее значение ΣYy , найденное аналогичным образом для нижней и верхней стенок, окажется равным $-\Pi_s xy$. Так как $xy = \Omega$, где Ω — общая площадь прямоугольника, то, следовательно,

$$-(1/2) \Sigma (Xx + Yy)_{\text{внешн}} = \Pi_s \Omega$$

и

$$NkT = \Pi_s \Omega - (1/2) \Sigma (Xx + Yy)_{\text{внутр}}$$

или

$$P_s \Omega = NkT + (1/2) \Sigma (Xx + Yy)_{\text{внутр.}}$$

Если φ — энергия взаимодействия отдельной пары молекул, находящихся на расстоянии a друг от друга, то внутренняя сила, действующая между ними, равна $-d\varphi/da$ и, следовательно, второй член этого уравнения представляет собой сумму выражений $-a(d\varphi/da)$ для всех пар молекул. Тогда

$$P_s \Omega = NkT - (1/2) \Sigma a (d\varphi/da).$$

Это уравнение является двумерным аналогом уравнения (200) гл. II. Очевидно, что в прямоугольнике, содержащем N молекул, число пар с энергией взаимодействия φ , находящихся в кольце шириной da на расстоянии a , равно

$$(1/2) N 2\pi a da (N/\Omega) e^{-\varphi/kT},$$

следовательно,

$$\Sigma a \frac{d\varphi}{da} = \frac{\pi N^2}{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} a^2 d\varphi.$$

Положим $U = a^2$, так что $dU = 2a da$ и $dV = e^{-\varphi/kT} d\varphi$, а следовательно, $V = -kT e^{-\varphi/kT} + \text{const.}$ Тогда, учитывая, что $\int U dV = [UV] - \int V dU$, получим

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} a^2 d\varphi &= -kT [e^{-\varphi/kT} a^2]_0^{\infty} + 2kT \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} a da = \\ &= -kT a_{\infty}^2 + 2kT \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} a da = \\ &= -kT \int_0^{\infty} 2a da + 2kT \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} a da = \\ &= -2kT \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a da. \end{aligned}$$

Таким образом, произведение поверхностного давления на площадь для N молекул равно

$$P_s \Omega = NkT + \frac{\pi N^2 kT}{\Omega} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a da. \quad (67)$$

Это уравнение представляет собой двумерный аналог уравнения (201) гл. II.

Применяя это уравнение к описанной выше модели монослоя, Митчелл получил чрезвычайно сложное выражение, которое, однако, сильно упрощается, если допустить, что диполи каждой молекулы в монослое ориентированы по нормали к поверхности. Тогда все дипольное взаимодействие заключается в отталкивании и каждая пара диполей вносит энергию μ^2/Da^3 в полную энергию взаимодействия:

$$\varphi = \varphi_r + \frac{\mu^2}{Da^3} - \frac{B}{a^6}. \quad (68)$$

Первый член, обозначающий энергию отталкивания при предельном сближении молекул, является разрывной функцией. Он равен бесконечности,

если a меньше диаметра поперечного сечения молекулы σ , и равен нулю, когда a превышает σ . Для того чтобы можно было сравнить теоретическое уравнение с экспериментальными данными, необходимо преодолеть трудность, связанную с определением соответствующего значения диэлектрической проницаемости D в монослое. Уравнение Гельмгольца (63) для электростатического потенциала двойного слоя требует определения μ — дипольного момента молекул в слое, т. е. знания величины, недоступной для прямого измерения. Однако, применяя экспериментальное соотношение [39], можно попытаться установить связь между потенциалом слоя и дипольным моментом μ_σ , измеренным в вакууме:

$$\psi = \psi_0 - 4\pi n_\sigma / \mu_\sigma / D. \quad (69)$$

В отличие от результатов, показанных на рис. 10, это соотношение дает положительную величину для потенциала бесконечно разреженной пленки. Сравнив уравнения (63) и (69), видим, что

$$\mu = \mu_\sigma + (D/4\pi n_\sigma) \psi_0, \quad (70)$$

где μ — соответствующее значение, используемое в уравнении для ϕ . Митчелл нашел таким образом приближенное постоянное значение D , равное 15,8 для пленки гексадецилнитрила на воде, которое оказалось значительно большим предварительно ожидаемой величины. Предельный потенциал на этой пленке ψ_0^- равен 89 мв.

Положим $\phi_r = Aa^{-9}$, а значение a , соответствующее ϕ , равному нулю, обозначим через σ . Тогда, интегрируя выражение (67), получим для случая, когда ϕ мало по сравнению с kT , следующее уравнение:

$$\frac{P_s \omega}{kT} = 1 + \frac{\pi \sigma^2}{2\omega} \left[1 + \frac{6}{7kT} \left(\frac{2\mu^2}{D\sigma^3} - \frac{1}{4} \frac{B}{\sigma^6} \right) \right], \quad (71)$$

где ω — средняя площадь, приходящаяся на одну молекулу в пленке. Более точное выражение выведено Митчеллом.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ВЫВОД УРАВНЕНИЯ АДсорбЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ. АДСОРБЦИОННАЯ ИЗОТЕРМА ЛЕНГМЮРА

Основываясь на взглядах Брэгга относительно природы кристаллических поверхностей, Ленгмюр [40] создал новую теорию поверхностных явлений, которая не только объяснила результаты его собственных исследований в этой области, но была успешно применена в ряде других случаев и сейчас является общепризнанной. Согласно Ленгмюру, поверхность твердого тела можно рассматривать состоящей из N_s центров, с которыми могут сталкиваться молекулы из менее плотной гомогенной фазы и на которых они могут адсорбироваться. По теории межмолекулярных сил эти места отвечают минимуму энергии и расположены через определенные интервалы на всей поверхности, отражая внутреннее строение самого твердого вещества. При достижении равновесия между молекулами, адсорбированными на поверхности и находящимися в объеме, только некоторая доля θ центров адсорбции занята адсорбированными молекулами. Если число этих молекул обозначить через N_a , то

$$N_a = \theta N_s. \quad (72)$$

Скорость десорбции, пропорциональную этой величине, можно представить как $\theta N_s \nu \exp(-\psi/kT)$, где $\nu \exp(-\psi/kT)$ — константа скорости десорбции в расчете на одну молекулу или средняя вероятность того, что адсорбированная молекула десорбируется в объем в течение одной секунды. Величина

ψ — энергия активации, необходимая для десорбции. Она зависит от свойств адсорбированных молекул и адсорбирующей поверхности. В некоторых простых случаях ее можно рассчитать из этих свойств. Молекулы из газовой фазы или раствора, сталкиваясь с поверхностью, могут встречать как занятые, так и свободные адсорбционные центры. Ленгмюр принял, что от первых молекулы практически полностью отражаются, поэтому скорость адсорбции пропорциональна $(1 - \theta)$ — доле свободной поверхности. Если каждая молекула, попавшая на свободную часть поверхности, остается на ней, то скорость адсорбции из гомогенной газовой фазы будет выражаться уравнением (70) гл. II, а именно $p \Omega(1 - \theta)/(2\pi mkT)^{1/2}$, где Ω — общая площадь поверхности, а p — давление газа, который рассматривается как идеальный. Так как при равновесии число адсорбированных молекул не изменяется, получим

Таблица 8

Адсорбция криптона на древесном угле при 193,5° К

x (количество газа, адсорбированное 1 г угля) ^a	p , мм рт. ст.	$(N_a/\Omega) \times 10^{-12}$, молекула/см ²
5,98	2,45	2,30
7,76	3,5	3,00
10,10	5,2	3,90
12,35	7,2	4,77
16,45	11,2	6,35
18,05	12,8	6,97
19,72	14,6	7,62
21,10	16,1	8,15

^a Количество газа в см³ при 273,1° К и 1 атм.

$$dN_a/dt = p\Omega(1 - \theta)/(2\pi mkT)^{1/2} - N_s v \theta e^{-\psi/kT} = 0,$$

или

$$\theta = \frac{p}{(N_s/\Omega)(2\pi mkT)^{1/2} v e^{-\psi/kT} + p} \tag{73}$$

Это выражение называют уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. Число молекул, адсорбированных на единице поверхности при равновесных условиях, равно

$$\frac{N_a}{\Omega} = \frac{(N_s/\Omega) p}{(N_s/\Omega)(2\pi mkT)^{1/2} v e^{-\psi/kT} + p} \tag{74}$$

Отсюда видно, что при постоянной температуре число адсорбированных молекул пропорционально давлению, когда p мало, и не зависит от давления, когда p велико. Предельное значение N_a равно N_s , т. е. максимальная адсорбция на кристалле соответствует адсорбции одной молекулы на каждом центре. Кроме того, из уравнения (74) следует, что при постоянном давлении адсорбция на данной поверхности уменьшается с ростом температуры. Эти основные закономерности адсорбции газов и паров на твердых телах наблюдаются, например, при адсорбции гелия, аргона, азота, окиси углерода, кислорода, двуокиси углерода, аммиака, метана и этилена на древесном угле [41].

Для того чтобы показать, как можно вычислить константы уравнения Ленгмюра из экспериментальных данных, рассмотрим типичные результаты измерения [42] адсорбции криптона на древесном угле, предварительно активированном длительным прогреванием при 400° С в высоком вакууме. В первом столбце табл. 8 приведены количества адсорбированного газа x на одном грамме угля; эти количества выражены в см³ газа при атмосферном давлении и 0° С. Во втором столбце приведено равновесное давление в системе. В последнем столбце таблицы дано число атомов криптона, адсорбированных

единицей поверхности древесного угля, при допущении, что уголь имеет удельную поверхность, равную $700 \text{ м}^2/\text{г}$, что, вероятно, является верхним пределом. На основании этих данных построена верхняя кривая на рис. 11. Эта кривая типична для нормальной адсорбции.

Ленгмюровское уравнение можно переписать в следующем удобном виде:

$$\frac{\Omega}{N_a} = \frac{\Omega}{N_s} + (2\pi mkT)^{1/2} \nu e^{-\psi/kT} \left(\frac{1}{P} \right). \quad (74a)$$

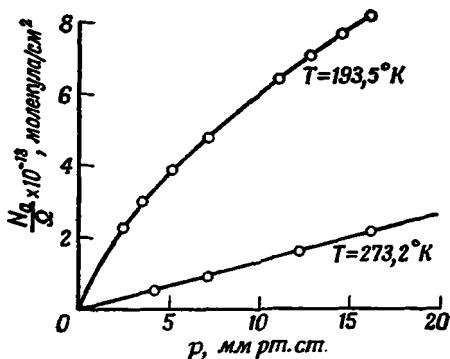


Рис. 11. Адсорбция криптона на древесном угле.

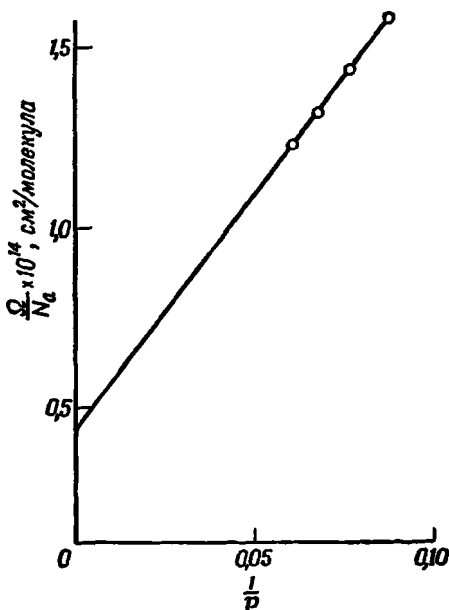


Рис. 12. Адсорбция криптона на древесном угле при $193,5^\circ \text{K}$.

Откладывая обратную величину числа молекул, адсорбированных на единице поверхности, как функцию обратной величины давления (рис. 12), можно найти из пересечения прямой с ординатой, что $(\Omega/N_s) = 44 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Такое значение площади, приходящейся на одиночный адсорбционный центр, зависит, конечно, от принятой удельной поверхности угля ($700 \text{ м}^2/\text{г}$) и, вероятно, также является верхним пределом.

Таблица 9

Теплоты адсорбции некоторых газов при низких давлениях

Газ	Адсорбент	Теплота адсорбции, кал/моль
Ag	LiF	1590
Ag	KCl	1900
Ag	KJ	2340
Ag	CsCl	3380
Ag	CaF ₂	2900
Kr	KCl	2400
Kr	Уголь	2230
Hg	»	8900
N ₂	»	4550
CO ₂	KCl	5930
CO ₂	KJ	7000
CO ₂	Уголь	7090
NH ₃	»	7930

Большой интерес представляет величина $\nu \exp(-\psi/kT) = 3,29 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, которую можно найти из наклона прямой. Из данных Петерса и Вейля по адсорбции при высокой температуре видно, что адсорбция в этом случае меньше и что N_a изменяется линейно в зависимости от p во всей исследованной области, которая в два раза шире показанной на рис. 11. Следовательно, из этой изотермы нельзя определить величину Ω/N_s , но зато можно найти величину $\nu \exp(-\psi/kT)$. Она оказывается равной $1,78 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$. Следовательно, абсолютные значения ν и ψ равны

$$\nu = 1,08 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1},$$

$$\psi = 2230 \text{ кал/моль}.$$

В табл. 9 приведены некоторые другие значения теплот адсорбции, взятые

из уже упоминавшейся здесь работы [42] и из других источников [43, 44]. Точность этих данных составляет ± 80 кал. Во многих ранних работах по адсорбции газов использовались природные адсорбенты — кизельгур, древесный уголь и силикагель. Их достоинством являются хорошие адсорбционные свойства, а недостатком — довольно плохая воспроизводимость поверхности. Многочисленные более поздние работы были проделаны с относительно простыми поверхностями ионных кристаллов. Для таких систем Ленгмюровская гипотеза о мономолекулярной пленке нашла непосредственное подтверждение. Например, было найдено [45], что максимальное количество иода, адсорбированного на поверхности кристаллов хлористого бария, соответствует пленке толщиной в один атом, так что молекулы иода лежат на поверхности плоско и каждая из них, вероятно, связана с двумя адсорбционными центрами. С другой стороны, в случае адсорбции паранитрофенола оказывается занята только половина адсорбционных центров, т. е. максимальное число адсорбированных молекул здесь то же, что и для иода. При этом молекулы могут быть связаны с двумя центрами адсорбции через два кислородных атома нитрогруппы.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЫВОД ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Нетрудно найти статистические аналогии кинетических идей Ленгмюра и, исходя из тех же допущений, вывести то же уравнение изотермы адсорбции [46]. Как и в предыдущем выводе, обозначим через N_s общее число адсорбционных центров, а через N_a число адсорбированных на них молекул в равновесных условиях, так что $\theta = N_a/N_s$.

Сумму по состояниям для адсорбированных молекул можно записать в виде

$$f_a = f_i f_s e^{-u_a/kT}, \tag{75}$$

где f_i — компонента, соответствующая внутренним формам движения, а f_s — компонента, соответствующая таким формам движения (поступательному, колебательному движению и т. д.), которыми адсорбированная молекула может обладать на поверхности. Средняя потенциальная энергия u_a адсорбированной молекулы в первом приближении рассматривается независимой от θ . Следовательно, средняя энергии молекулы складывается из средней внутренней энергии ϵ_i , средней энергии движения по поверхности ϵ_s и средней потенциальной энергии u_a :

$$\epsilon_a = \epsilon_i + \epsilon_s + u_a. \tag{76}$$

Большая сумма по состояниям системы может быть записана в следующем виде:

$$F = \frac{N_s!}{N_a!(N_s - N_a)!} (f_a)^{N_a}. \tag{77}$$

Первый множитель равен числу возможных способов, которыми N_a идентичных молекул можно разместить на N_s идентичных центрах адсорбции. Следовательно, химический потенциал адсорбированной молекулы равен

$$\begin{aligned} \mu_a &= \left(\frac{dA}{dN_a} \right)_{V, T, N_s} = -kT \left(\frac{d \ln F}{dN_a} \right)_{V, T, N_s} = \\ &= -kT \ln (f_i f_s) + kT \ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) + u_a. \end{aligned} \tag{78}$$

Химический потенциал молекулы идеального газа

$$\mu_g = -kT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{p} f_i \right] + u_g.$$

При достижении равновесия между адсорбированными молекулами и молекулами газа их химические потенциалы станут равными между собой. Следовательно, равновесное значение θ определится выражением

$$\theta = \frac{p}{\frac{(2\pi mkT)^{3/2} kT e^{-(u_g - u_a)/kT}}{h^3 f_s} + p}. \quad (79)$$

Это уравнение аналогично уравнению Ленгмюра (74). При этом энергия активации в кинетической трактовке идентична со средним приращением потенциальной энергии в статистической трактовке:

$$\psi = u_g - u_a. \quad (80)$$

Статистическое уравнение (79) переходит в уравнение Ленгмюра (74), если

$$f_s = \frac{(2\pi mkT) \Omega}{h^3 N_s} \frac{kT}{h\nu}, \quad (81)$$

т. е. при условии, что движение адсорбированной молекулы рассматривается как движение молекулы идеального газа в двух измерениях и как классическое гармоническое колебание в третьем измерении. Это допущение является статистической аналогией кинетических предпосылок Ленгмюра.

Можно использовать также метод стандартных состояний, приняв для химического потенциала адсорбированной молекулы следующее выражение:

$$\mu_a = \mu_a^0 + kT \ln \left[N_s \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right], \quad (82)$$

где μ_a^0 — величина химического потенциала в том случае, когда адсорбированная пленка состоит всего из одной молекулы на всей поверхности, т. е. когда $\theta^0 = 1/N_s$. Из уравнения (78) имеем

$$\mu_a^0 = -kT \ln (f_i f_s N_s) + u_a \quad (83)$$

Строго говоря, необходимо было бы заменить N_s на $N_s - 1$, но N_s всегда много больше единицы. Аналогично для химического потенциала молекул в газе имеем

$$\mu_g = \mu_g^0 + kT \ln p, \quad (84)$$

где

$$\mu_g^0 = -kT \ln [(2\pi mkT)^{3/2} kT f_i / h^3] + u_g. \quad (85)$$

Приравнивая химические потенциалы, получим

$$\mu_g^0 - \mu_a^0 = kT \ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{N_s}{p} \right], \quad (86)$$

что совпадает с полученным выше результатом, хотя несколько отличается по форме. Используя уравнение Гиббса — Гельмгольца и сокращая ϵ_i — величину внутренней энергии, так как она одна и та же для молекулы на поверхности и в газовой фазе, найдем

$$\left(u_g + \frac{5}{2} kT \right) - (u_a + \epsilon_s) = kT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{N_s, \theta} = \lambda, \quad (87)$$

где λ — увеличение энергии молекулы при десорбции. Комбинируя уравнения (87) и (80), видим, что

$$\lambda = \psi + (5/2) kT - \epsilon_s. \quad (88)$$

ИДЕАЛЬНЫЙ ДВУХМЕРНЫЙ ГАЗ

Мы видели, что при низких концентрациях двухмерное давление молекул, образующих молекулярные пленки на поверхности воды, аналогично давлению трехмерных идеальных газов, т. е. выполняется закон $\Pi = (N_a/\Omega)kT$. Здесь N_a/Ω — поверхностная концентрация в молекулах на 1 см^2 . Найдено, что тот же самый закон выполняется при низких концентрациях для мономолекулярных пленок на поверхностях твердых или жидких металлов. Свойства двухмерного газа можно найти (для всех систем экспериментально, а для простейших — теоретически) из условий равновесия между такими пленками и паром или газом.

В этом случае как условие равновесия можно использовать одну из частных форм уравнения (74), которое для низких давлений, очевидно, можно написать в виде

$$\frac{\Pi}{p} = \frac{1}{v} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{\psi/kT}, \tag{74б}$$

Следовательно, при постоянной температуре поверхностное давление должно быть прямо пропорционально давлению газа, а отношение давлений должно уменьшаться с ростом температуры.

Оба эти вывода были подтверждены экспериментально. Данные Касселя и Нейгебауера [46а] по поверхностному давлению атомов ксенона на поверхности жидкой ртути при двух наиболее высоких из изученных ими температур можно представить в виде следующего эмпирического уравнения, в котором Π/p дается в см и ψ в кал/моль адсорбата:

$$\Pi/p = 7,63 \cdot 10^{-10} T^{1/2} e^{3560/RT}.$$

Из сравнения двух уравнений можно установить, что для температуры 293°K

$$v = 4,16 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}.$$

Средняя скорость движения атомов в пленке [уравнение (43) гл. II] равна $\bar{c} = (\pi kT/2m)^{1/2}$, так что, как указал на это Де Бур, атомы ксенона движутся в двух измерениях по поверхности жидкой ртути совершенно свободно. При этом среднее расстояние атомов ксенона от поверхности ртути остается постоянным. Действительное же расстояние от нее проходит через максимум при расстоянии, равном $\lambda = \bar{c}/v = 3,99 \text{ \AA}$.

Большинство исследователей этой проблемы передают поведение атомов и молекул в мономолекулярных пленках графически. Эта проблема особенно замечательна тем, что рассматриваемые перемещения более сходны с движением людей, чем с движением молекул в трех измерениях.

ЭНТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХМЕРНОГО ГАЗА

Из сумм по состояниям атомов в газовом и адсорбированном состояниях

$$f_g = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} e}{h^3} \frac{V}{N_g} e^{-u_g/kT}$$

и

$$f_a = \frac{2\pi mkTe}{h^2} \frac{\Omega}{N_a} \frac{kT}{hv} e^{-u_a/kT},$$

используя уравнения состояний трехмерного и двухмерного идеальных газов $PV = N_g kT$ и $\Pi\Omega = N_a kT$, можем вывести для химических потенциалов следующие соотношения:

$$\mu_g = -kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p} + u_g$$

и

$$\mu_a = -kT \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} \cdot \frac{kT}{hv} \frac{kT}{\Pi} + u_a.$$

Если считать разность $u_g - u_a$ равной ψ , то мы снова получим уравнение (746). Этот вывод был проведен для того, чтобы можно было оценить значение ΔS^0 , когда экспериментальные результаты выражаются в виде уравнения

$$\Pi/p = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}.$$

Отношение Π/p , имеющее размерность длины, можно рассматривать как константу равновесия процесса:

Молекула идеального газа \rightarrow Молекула идеального двухмерного газа

Здесь ΔS^0 означает изменение энтропии при переходе одного грамм-моля трехмерного газа при давлении, равном единице, в двухмерный газ при поверхностном давлении, равном единице, причем молекулы двухмерного газа совершают гармонические колебания в направлении, перпендикулярном поверхности. Из данных Касселя и Нейгебауера, относящихся к ксенону на поверхности ртути при 283°K , можно найти, что ΔS^0 равно $-36,12 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Отрицательный знак указывает на то, что молекулы в двухмерной фазе более упорядочены, чем в трехмерной фазе. Это изменение энтропии можно разделить на ее убыль из-за потери одной степени свободы поступательного движения

$$\Delta S_{\text{пост}}^0 = -R \left\{ \ln \left[(2\pi mkT)^{1/2} / h \right] + \left(\frac{1}{2} \right) \right\} = -42,38$$

и увеличение энтропии благодаря приобретению одной степени свободы слабого гармонического колебания

$$\Delta S_{\text{колеб}} = R [\ln (kT/hv) + 1] = 7,26.$$

Абсолютную мольную энтропию молекул в пленке при данном поверхностном давлении (или при данной поверхностной концентрации) можно легко определить. Выразим Π и p соответственно в динах на 1 см и динах на 1 см^2 . Мольная энтропия газообразного ксенона при температуре 283°K и давлении 1 дин/см^2 (как это легко найти из уравнений, приведенных в гл. IX) равна $67,73 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Отсюда мольная энтропия ксенона в мономолекулярной пленке на поверхности ртути при этой температуре и поверхностном давлении 1 дин/см составит $31,61$. Следовательно, поступательная энтропия ксенона при этих условиях будет равна $24,35 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

В настоящее время не существует никакого общего соглашения о наиболее подходящем «стандартном состоянии» для мономолекулярных пленок, хотя для достижения этого соглашения делались более серьезные попытки, чем в аналогичной проблеме активного комплекса в химической кинетике. Правда, в обоих этих областях науки выбор стандартного состояния, как и его определение, являются скорее вопросами удобства, чем необходимости.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Мольной (интегральной) теплотой адсорбции называется количество тепла, которое выделяется при адсорбции одного грамм-моля газа или пара на достаточно большой поверхности. Между явлениями испарения и десорбции имеется глубокая аналогия. Мольную теплоту десорбции L , как и теплоту парообразования, можно найти либо косвенно по уравнению Клаузиуса—Клапейрона из температурного коэффициента равновесного давления в гете-

рогенной системе, либо непосредственно путем калориметрических измерений. При использовании любого способа оказывается, что L не является постоянной величиной, а зависит от ряда переменных, из которых наиболее важны T и θ . Было найдено, что при десорбции хлора с поверхности кизельгура величина L , отнесенная к одному молю, уменьшается с ростом температуры, причем $dL/dT = -10 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ [47]. Из уравнения (88) имеем

$$dL/dT = (5/2)R - C_s,$$

где C_s — составляющая теплоемкости адсорбированных молекул, связанная с их движением в адсорбированном слое. Для данного случая C_s окажется примерно равной $15 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, что близко к общей теплоемкости жидкости, равной при этой температуре (283°K) $14,8 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Таким образом, состояние адсорбированного хлора более близко к жидкому, чем к каким-либо другим естественным формам существования этого элемента. Такой же вывод напрашивается при сравнении теплот десорбции, приведенных в табл. 9, с теплотами парообразования, указанными в гл. XVI.

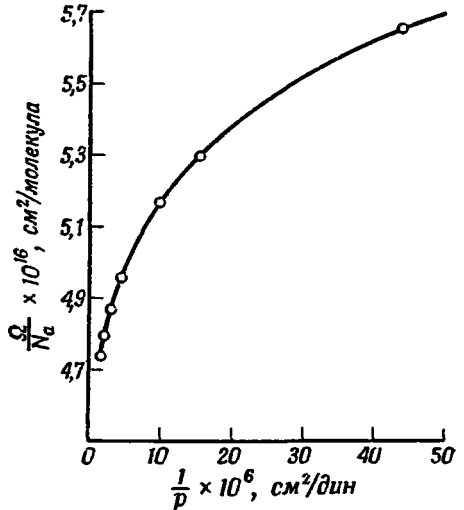
При тщательном экспериментальном изучении теплот адсорбции 11 различных органических соединений Лэмб и Кулидж [48] нашли, что L возрастает с увеличением доли занятой поверхности. Этого следовало бы ожидать, если бы молекула, перед тем как покинуть поверхность, разрывала не только связь с самой поверхностью, но и боковые связи между ней и соседними молекулами в адсорбированном слое. Однако здесь имеет место не прямая пропорциональность; L изменяется, как x^n , где x — величина, приведенная в табл. 8, а n принимает различные значения, лежащие между 0,90 и 0,96.

Для водорода, адсорбированного на древесном угле при низкой температуре, L почти линейно уменьшается с θ от значения 1730 кал/моль для незаполненной поверхности до 330 кал/моль , соответствующих максимально заполненной поверхности [49]. Если принять, что последний случай соответствует полному заполнению поверхности, то тогда

$$L (\text{кал/моль}) = 1730 - 1400\theta. \tag{89}$$

На этом же адсорбенте для дейтерия L при всех заполнениях больше на 180 кал . Обе эти серии величин были получены из уравнения Клаузиуса—Клапейрона. Отклонение от теории Ленгмюра можно показать и другим способом — путем сравнения графиков зависимости обратной величины средней площади, приходящейся на одну адсорбированную молекулу, от обратной величины давления. На рис. 13 показана получающаяся при этом кривая изотермы адсорбции для водорода при $20,36^\circ\text{K}$. Она очень далека от прямой линии, которая должна бы получиться согласно уравнению (74а).

Необходимо отметить, что хотя данные, полученные в двух рассмотренных выше сериях опытов, свидетельствуют об изменении L приблизительно линейно с θ , все же в первом случае наблюдается возрастание L , а во втором — уменьшение. В некоторых случаях была найдена более сложная зависимость



Р и с. 13. Адсорбция водорода на древесном угле при $20,36^\circ\text{K}$.

L от θ . Например, при адсорбции двуокиси серы на угле L проходит через острый минимум в области малого заполнения поверхности [50]. Теплота десорбции аргона с кристаллического хлористого калия также имеет минимальное значение, равное 1800 кал [51] при $\theta = 1/2$.

Если пренебречь энергией взаимодействия между молекулами в адсорбированной фазе, то потенциальная энергия N_a адсорбированных молекул по сравнению с их энергией в газовой фазе будет равна $N_a(u_a - u_g) = -N_a\psi$. К этой величине теперь необходимо прибавить энергию взаимодействия между молекулами в адсорбированном слое. Энергия взаимодействия для одной молекулы, окруженной c_a соседями, при полном заполнении поверхности будет равна $c_a\phi$, где ϕ — энергия взаимодействия пары молекул, находящихся на расстоянии двух соседних адсорбционных центров. Если заняты только N_a из N_s центров, то при случайном распределении вероятность того, что окажется занятым какой-либо данный центр, будет равна N_a/N_s , а средняя энергия взаимодействия одной адсорбированной молекулы с непосредственными соседями составит $c_a(N_a/N_s)\phi$. Суммируя эти интегральные энергии для всех N_a молекул, получим $(1/2)c_a N_a(N_a/N_s)\phi$. Таким образом, полная потенциальная энергия адсорбированных молекул будет равна

$$U = -N_a\psi + (1/2)c_a(N_a^2/N_s)\phi. \quad (90)$$

Вклад потенциальной энергии в химический потенциал составит

$$\left(\frac{dU}{dN_a}\right)_{N_s} = -\psi + c_a(N_a/N_s)\phi = -\psi + \theta c_a\phi. \quad (91)$$

Вместо уравнения (78) для химического потенциала теперь получим выражение

$$\mu_a = -kT \ln(f_i f_s) + kT \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \psi + \theta c_a \phi, \quad (92)$$

а математическая форма закона адсорбционного равновесия примет вид

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{h^3 f_s e^{(\psi - \theta c_a \phi)/kT}}{(2\pi m k T)^{3/2} k T} P. \quad (93)$$

Поступая так же, как и в простейшем случае, получим следующее соотношение для молекулярной теплоты десорбции:

$$\lambda = \psi - \theta c_a \phi + (5/2)kT - \epsilon_s = \lambda^0 - \theta c_a \phi, \quad (94)$$

где λ^0 — теплота десорбции со свободной поверхности. Так как θ и c_a положительные величины и так как λ для паров органических веществ возрастает с увеличением θ , то ϕ в этих случаях отрицательно, как и для молекулярных пар в жидком состоянии. Таким образом, этот путь позволяет в значительной мере объяснить приведенные выше данные. Аналогичные соображения позволили бы объяснить тот факт, что ϕ для водорода, адсорбированного на древесном угле, становится отрицательным и равным 350 кал/моль , если считать, что координационное число c_a равно 4. Такая интерпретация была бы правильна в случае, если бы молекулы в адсорбированном слое были сжаты больше, чем в жидкости. Однако эта интерпретация слишком упрощена, так как, во-первых, считалось, что классическая статистика применима к газообразному водороду при 20° К ; во-вторых, не учитывалась энергия взаимодействия молекулы со всеми молекулами, кроме ее ближайших соседей, и, в-третьих, допускалась неточность при определении среднего числа соседних пар. Более точное решение, найденное различными путями

рядом исследователей [52], имеет вид

$$\lambda = \lambda^0 - \theta c_a \varphi \left(\frac{2c_a - \theta}{c_a} \right) \left(\frac{c_a - 1}{c_a - \theta} \right)^2. \quad (95)$$

При том же значении c_a из этого уравнения для водорода φ получается равным 200 кал.

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ АДсорБИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ АТОМАМИ И ДВУХАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Рассмотрим в первую очередь адсорбцию двухатомных молекул, например водорода или кислорода, на поверхности металла при комнатной или более низкой температуре. Естественно ожидать, что происходящие при этом явления будут сходными с адсорбцией иода или *n*-нитробензола на поверхности ионных кристаллов, т. е. с адсорбцией молекул, приводящей при постоянной низкой температуре к образованию мономолекулярного слоя. Кроме того, при данном давлении адсорбция уменьшается с ростом температуры и становится ничтожно малой при температурах около 1000° К. Однако было бы ошибочным делать отсюда вывод, что водород и кислород очень слабо адсорбируются на металле при таких высоких температурах. Ленгмюр в своих опытах с нагретой вольфрамовой нитью и системой, содержащей любой из этих газов при низком давлении, впервые показал, что происходит очень сильная адсорбция, но не молекул, а атомов газа. Скорость образования атомов на поверхности нити изменяется пропорционально квадратному корню из давления газа и растет экспоненциально с температурой. Для измерения этой скорости сосуд помещают в ледяной калориметр и покрывают его стенки веществом, которое мгновенно реагирует с образующимися атомами, например окисью молибдена в случае водорода.

Для определения доли θ занятых адсорбционных центров металла было предложено много остроумных способов. Например, α — коэффициент accommodations инертного газа можно следующим образом выразить через температуры:

$$\alpha = \frac{T(\text{отраженный газ}) - T(\text{падающий газ})}{T(\text{металлическая нить}) - T(\text{падающий газ})}.$$

Таким образом, имеется возможность измерить α непосредственно [53]. Как показал Робертс [52], этот коэффициент количественно связан с θ . Наряду с этим степень заполнения центров поверхности адсорбированными частицами изменяет работу выхода ионов при термоионной эмиссии с металла [54]. Наконец, каталитическое действие данной металлической поверхности в отношении ряда химических реакций часто можно связать со степенью заполнения адсорбционных центров. Детали этих измерений здесь рассматриваться не будут. Приведем только найденные на опыте теплоты адсорбции в расчете на один моль газа для металлического вольфрама. Они равны:

Для H_2 на W L (ккал/моль H_2) = 45—270,
 Для O_2 на W L (ккал/моль O_2) = 144—740.

Таким образом, для полностью заполненной поверхности наименьшие теплоты десорбции соответственно равны 18 и 70 ккал/моль.

Объяснение этих результатов, данное в общих чертах еще Ленгмюром, было затем в значительной мере уточнено Робертсом [52] и др. Здесь будет проведен простейший статистический расчет равновесия между атомами, адсорбированными на мало заполненной поверхности металла, и двухатомными молекулами в газовой фазе. Химический потенциал адсорбированных атомов, согласно уравнению (78), имеет следующий вид:

$$\mu_a = -kT \ln f_a + kT \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + u_a, \quad (96)$$

так как f_i для атомов равно единице. Если обозначить через μ_g химический потенциал атомов в газовой фазе, а через μ_m химический потенциал двухатомных молекул в той же фазе, то условиями равновесия будут

$$\mu_a = \mu_g \text{ и } \mu_g = (1/2) \mu_m.$$

Следовательно,

$$\mu_a = (1/2) \mu_m. \quad (97)$$

Используя выражение (96) для μ_a и выражение (51) гл. VIII для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, найдем, что условия равновесия примут вид

$$\frac{\theta}{1-\theta} = f_s \left[\frac{h^3}{(4\pi m k T)^{3/2}} \frac{h^3}{4\pi^2 I k T} (1 - e^{-h\nu} e^{h\nu/kT}) \frac{P_m}{kT} \right]^{1/2} e^{[-u_a + (1/2) u_m]/kT}, \quad (98)$$

где u_m — потенциальная энергия молекул в газе, а m — масса одного атома. Следовательно, когда величина θ мала, она изменяется пропорционально квадратному корню из парциального давления двухатомных молекул в газе. Если степень диссоциации молекул на атомы в газовой фазе невелика, что обычно имеет место, то P_m фактически равно общему давлению в системе. Тогда теплота десорбции будет равна

$$\lambda^0 = kT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{v, \theta} = (7/2) kT - 2\epsilon_s - 2u_a + u_m. \quad (99)$$

Но

$$u_g - u_a = \psi_a, \quad (80)$$

где ψ_a — энергия, необходимая для выхода атома с незаполненной поверхности. Кроме того,

$$2u_g - u_m = D_e, \quad (100)$$

где D_e — энергия диссоциации молекулы на атомы в газовой фазе. Следовательно, пренебрегая разницей между $(7/2) kT$ и $2\epsilon_s$,

$$\lambda^0 = 2\psi_a - D_e. \quad (101)$$

Используя упоминавшееся выше значение λ^0 и приведенные в гл. X значения D_e , найдем, что на вольфраме $\psi_a = 74$ ккал/г-атом для водорода и 131 ккал/г-атом для кислорода. Полученные величины имеют тот же порядок, что и для адсорбции окиси углерода на никелевой нити. Это указывает на то, что твердое вещество удерживает атомы с помощью связей, имеющих в основном ковалентный характер. Важно заметить, что рассматриваемое явление нельзя свести к образованию мономолекулярного слоя химических соединений, подобных WO_3 или $Ni(CO)_4$, так как пленки стабильны при температурах, значительно превышающих температуры кипения таких соединений.

Во многих ранних работах Ленгмюра и в большинстве более поздних работ адсорбция связывалась с кинетикой адсорбционных процессов, хотя более удобно и привычно те же результаты описать, используя теорию равновесия. Скорость десорбции атомом водорода с поверхности вольфрамовой нити с площадью Ω при температуре T определяется выражением

$$\frac{dN_a}{dt} = 2,5 \cdot 10^{24} \cdot \Omega \cdot p^{1/2} \cdot e^{-45000/RT}. \quad (102)$$

Здесь p выражено в мм рт. ст.) Таким образом, энергия, равная 45 ккал, рассматриваемая выше как теплота десорбции водорода с вольфрамовой нити, фактически является энергией активации процесса десорбции. Следовательно, энергия активации обратного процесса — конденсации атомов — равна нулю (гл. XXII). Очевидно, скорость десорбции кислородных атомов

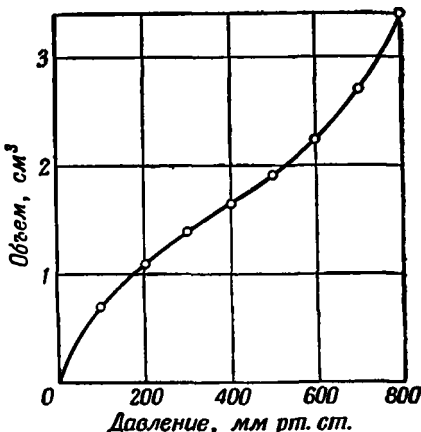
с той же поверхности и при той же температуре должна быть меньше в $\exp(99\,000/RT)$ раз. Таким образом, кислородные пленки на этом металле значительно стабильнее водородных.

ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбЦИЯ

Изотермы адсорбции в виде кривых, приведенных на рис. 11, типичны для адсорбции газов при температурах выше критических температур, в случаях когда адсорбируемые газы не реагируют с поверхностью и не разлагаются на ней.

На опыте были найдены также изотермы адсорбции совершенно другой формы, особенно для адсорбции пара при температурах ниже температуры кипения. Изотерма адсорбции на рис. 14, построенная по данным Брунауера и Эммета [55], относится к адсорбции аргона на хлористом калии при 90°K .

При низких давлениях кривая напоминает изотерму адсорбции Ленгмюра, но при повышении давления кривая не становится горизонтальной, а проходит через точку перегиба, в которой d^2V/dp^2 равно нулю. Из количества газа, адсорбирующегося при давлении 800 мм рт. ст. , можно найти, что число атомов аргона, адсорбированных на данном образце соли, составляет $2,00 \cdot 10^{15}$. Отдельные опыты с образцом измельченной соли показали,



Р и с. 14. Адсорбция аргона на поверхности кристаллов хлористого калия при 90°K (по данным Брунауера и Эммета).

По оси ординат указан объем газа при нормальных условиях, адсорбированный $19,7\text{ г}$ соли.

что ее поверхность равна $2400\text{ см}^2/\text{г}$, что соответствует $1,01 \cdot 10^{15}$ ионным центрам на этой поверхности. Таким образом, изотерма в этой точке показывает, что на каждом центре поверхности соли адсорбируется два атома газа. Другие опыты по адсорбции при аналогичных условиях также указывают на то, что часто образуются адсорбционные пленки толщиной более чем в одну молекулу. Бели [56] предложил объяснение полимолекулярной адсорбции, но недостаточно его обосновал. Принятая в настоящее время теория разработана Брунауером, Эмметом и Теллером [57]. Их уравнение изотермы адсорбции можно вывести следующим образом.

Допустим, что после установления равновесия при давлении p и температуре T оказалось, что доля θ_0 общей поверхности адсорбента свободна, от адсорбированных молекул, доля θ_1 покрыта мономолекулярным слоем, доля θ_2 покрыта бимолекулярным слоем и т. д. В таком случае число молекул, адсорбированных на единице поверхности адсорбента, будет равно

$$N_a/\Omega = n_s(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots). \quad (103)$$

Здесь n_s — число адсорбционных центров на единице поверхности.

Равновесие между молекулами в газовой фазе и молекулами в мономолекулярной пленке определяется уравнением (73) Ленгмюра, которое в применяемых здесь обозначениях можно написать в виде

$$\theta_0 \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \theta_1 v n_s e^{-\psi_0/kT}, \quad (104)$$

или

$$p\theta_0 = (1/g) e^{-\psi_0/kT} \theta_1, \quad (105)$$

где

$$g = 1/\nu n_s (2\pi mkT)^{1/2}, \quad (106)$$

а ψ_0 представляет собой энергию, необходимую для удаления одной адсорбированной молекулы со свободной поверхности.

Аналогичные условия предполагаются для установления равновесия между молекулами в газовой фазе и молекулами в верхних слоях всех полимолекулярных адсорбционных пленок. Таким образом,

$$\begin{aligned} p\theta_0 &= (1/g) e^{-\psi_0/kT} \theta_1, \\ p\theta_1 &= (1/g) e^{-\psi_1/kT} \theta_2, \\ p\theta_2 &= (1/g) e^{-\psi_2/kT} \theta_3 \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (107)$$

В качестве обоснованной оценки ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 можно принять, что каждая из них равна скрытой теплоте испарения одной молекулы λ . (См. кинетическую теорию упругости пара, гл. XVI.) Выражая все θ через θ_0 , приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} \theta_1 &= gpe^{\psi/kT} \theta_0, \\ \theta_2 &= gpe^{\lambda/kT} \theta_1 = (gp)^2 e^{\psi/kT} e^{\lambda/kT} \theta_0, \\ \theta_3 &= gpe^{\lambda/kT} \theta_2 = (gp)^3 e^{\psi/kT} e^{2\lambda/kT} \theta_0. \end{aligned} \quad (108)$$

Суммируя полученные выражения вплоть до случая пленок, содержащих бесконечно большое число слоев, и замечая, что $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots = 1$, найдем

$$\theta_0 = \frac{1 - gpe^{\lambda/kT}}{1 - gpe^{\lambda/kT} + gpe^{\psi/kT}}. \quad (109)$$

Согласно уравнениям (103), (108) и (109), число молекул, адсорбированных на единице поверхности, равно

$$\frac{N_a}{\Omega} = \frac{n_s g p e^{\psi/kT}}{(1 + g p e^{\psi/kT} - g p e^{\lambda/kT})(1 - g p e^{\lambda/kT})}. \quad (110)$$

Это число равно бесконечности, когда $gpe^{\lambda/kT} = 1$. Такой случай соответствует конденсации чистой жидкости, и поэтому можно отождествить $e^{-\lambda/kT}$ с gp^0 , где p^0 — давление насыщенного пара жидкости при температуре T .

Отсюда следует, что

$$\frac{N_a}{\Omega} = \frac{n_s g p e^{\psi/kT}}{\left(1 + g p e^{\psi/kT} - \frac{p}{p^0}\right) \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)}, \quad (111)$$

Полученное уравнение является уравнением изотермы адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера. Когда p пренебрежимо мало по сравнению с p^0 , это уравнение переходит в уравнение (74) Ленгмюра.

Для удобства сравнения с опытными данными уравнение (111) обычно записывают в виде

$$\frac{\Omega}{N_a} \left(\frac{p}{p^0 - p} \right) = \frac{e^{-(\psi-\lambda)/kT}}{n_s} + \left(\frac{1}{n_s} - \frac{e^{-(\psi-\lambda)/kT}}{n_s} \right) \frac{p}{p^0}. \quad (112)$$

Линейная зависимость измеряемой на опыте величины, стоящей в левой части этого уравнения, от отношения p/p^0 была подтверждена для многих адсорбентов [58].

Две постоянные, входящие в это уравнение, определяются по наклону прямой и отрезкам, отсекаемым ею на осях координат. Брунауэр нашел, например, что при адсорбции азота на 12 различных адсорбентах при $90,1^\circ \text{K}$

$\psi - \lambda$ равно 840 ± 70 кал/моль. Отсюда, принимая для λ величину 1330 кал/моль, найдем, что ψ равно 2200 кал/моль. Другая постоянная n_s , конечно, зависит от природы адсорбента.

Уравнение изотермы адсорбции Брунауэра — Эммета — Теллера видоизменялось и улучшалось различными путями. Мы упомянем только один из таких путей. Уравнение (112) в общем правильно передает зависимость количества адсорбированного пара от температуры и давления, но иногда согласие с опытными данными нарушается, когда отношение p/p^0 становится равным примерно 0,35. Это можно объяснить тем, что образующиеся пленки не являются жидкими в полном смысле этого слова, а состоят только из нескольких слоев молекул. В этом случае вывод уравнения изотермы адсорбции будет более точен, если провести суммирование числа слоев молекул не до бесконечности, а до некоторого конечного числа s . Чтобы привести полученные таким путем изотермы в соответствие с опытными данными, можно использовать метод последовательных приближений, причем предварительные значения постоянных находятся по уравнению (112). Брунауэр по этому методу нашел, что для адсорбции азота на железном катализаторе $s=6$, а для адсорбции кислорода на активированном угле $s=2,2$. При использовании последнего значения s теоретическая изотерма воспроизводит опытные данные при изменении p/p^0 в пределах от 0,02 до 0,93.

РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ ДЕСОРБЦИИ

Сравнительно ранняя попытка расчета теплоты адсорбции через межмолекулярные силы была предпринята Эйкеном [59], который рассмотрел концентрацию газовых молекул как функцию их расстояний от поверхности адсорбента. При этом он применил закон распределения Больцмана и уравнение Ми $\phi = Aa^{-n} - Ba^{-m}$ для потенциальной энергии одной молекулы газа, находящейся на расстоянии a от молекулы адсорбента. На основе этой работы Лоренц и Ланде [60] развили более общую статистическую теорию, в которой при использовании понятия сил зеркального отображения было найдено более точное выражение для величины λ . Исходя из принятого в то время значения $m=4$, Эйкен выбрал для n значение, равное 6. Как теперь известно, оба эти числа слишком занижены. Однако до тех пор, пока не появилась теория дисперсионных сил Лондона [61], не удавалось удачно связать наблюдаемые теплоты десорбции с независимо измеренными свойствами адсорбированных молекул и адсорбента. Получить результаты Лондона и в то же время учесть силы отталкивания можно следующим образом.

Рассмотрим молекулу, расположенную в точке P (рис. 15) и отстоящую по вертикали от плоской поверхности адсорбента на расстоянии d . Адсорбент содержит n молекул в 1 см^3 . Вокруг нормали, проходящей через точку P , построим кольцо радиусом r , толщиной dr и высотой dz . Объем кольца равен $2\pi r dr dz$, а число содержащихся в нем молекул адсорбента составляет $\bar{n} \cdot 2\pi r dr dz$. Если $\phi(a)$ — энергия взаимодействия изолированной пары молекул, находящихся на расстоянии a , причем одна из молекул является молекулой адсорбируемого газа, а другая — молекулой адсорбента, то энер-

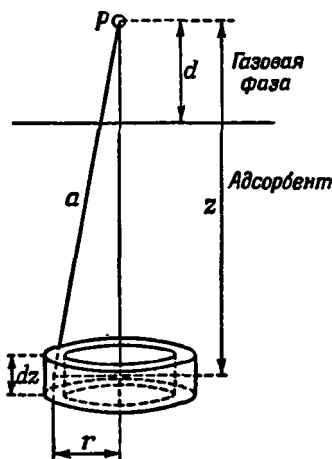


Рис. 15. К определению энергии взаимодействия молекулы газа с твердым телом при нахождении молекулы на расстоянии d по вертикали от плоскости поверхности.

гия взаимодействия молекулы в газе, находящейся в точке P , с молекулами адсорбента в кольце составит $\varphi(a) \cdot \bar{n} \cdot 2\pi r dr dz$. Энергия взаимодействия этой же молекулы газа со всеми молекулами, находящимися в бесконечно протяженном горизонтальном слое толщиной dz , который удален по нормали от точки P на постоянное расстояние z , равна

$$2\pi\bar{n} dz \int_{r=0}^{r=\infty} \varphi(a) r dr.$$

Из рис. 15 очевидно, что расстояние a между молекулами в кольце и точкой P задается уравнением:

$$a^2 = r^2 + z^2.$$

При дифференцировании этого уравнения (z постоянно) получим

$$2a da = 2r dr.$$

Отсюда, произведя замену переменных, получим выражение для энергии взаимодействия молекулы, расположенной в точке P , с молекулами в бесконечно протяженном горизонтальном слое толщиной dz :

$$2\pi\bar{n} dz \int_{a=z}^{a=\infty} \varphi(a) a da.$$

После введения выражения M для $\varphi(a)$ и интегрирования найдем

$$\Phi' = 2\pi\bar{n} dz \left[\frac{A}{(n-2)} \frac{1}{z^{n-2}} - \frac{B}{(m-2)} \frac{1}{z^{m-2}} \right].$$

Полная энергия взаимодействия молекулы в точке P со всеми молекулами твердого адсорбента находится интегрированием этого выражения от $z=d$ до $z=\infty$:

$$\begin{aligned} \Phi &= 2\pi\bar{n} \int_d^{\infty} \left[\frac{A}{(n-2)} \frac{1}{z^{n-2}} - \frac{B}{(m-2)} \frac{1}{z^{m-2}} \right] dz = \\ &= 2\pi\bar{n} \left[\frac{A}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{d^{n-3}} - \frac{B}{(m-2)(m-3)} \frac{1}{d^{m-3}} \right]. \end{aligned} \quad (113)$$

Пренебрегая энергией отталкивания и полагая $m=6$, получим

$$\Phi = -\frac{\pi\bar{n}B}{6d^3}. \quad (114)$$

Это выражение было применено Лондоном [61] к адсорбции многочисленных газов на древесном угле с использованием теоретического значения B . В обозначениях гл. VII B должно бы обозначаться через B_{12} и рассчитываться из значений B_{11} и B_{22} для взаимодействия между парами одинаковых молекул. Лондон оценил d как среднее расстояние между соседними близлежащими парами подобных молекул, т. е. $d = (1/2)(d_1 + d_2)$, где $d_1 = 3,34 \cdot 10^{-8}$ см определено из плотности графита ($2,23$ г/см³), а d_2 вычислено по константе b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Таким путем он показал, что теплота десорбции неполярных молекул имеет в своей основе те же самые дисперсионные силы, которые приводят к конденсации паров, состоящих из этих молекул. Его выводы были подтверждены в многочисленных исследованиях, например Баррера по адсорбции аргона, водорода и азота на графите [62] и Орра по адсорбции аргона на хлористом калии [63].

Приведем следующий расчет взаимодействия с твердым веществом одной адсорбированной молекулы, которая лежит в плоскости поверхности адсор-

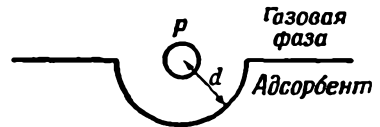
бента и расположена в центре полусферической полости (рис. 16). Интегрирование в этом случае проводится более просто; оно позволяет получить соотношение

$$\Phi = 2\pi\bar{m} \int_a^{\infty} \varphi(a) a^2 da = 2\pi\bar{m} \left[\frac{A}{(n-3)} \frac{1}{d^{n-3}} - \frac{B}{m-3} \frac{1}{d^{m-3}} \right]. \quad (115)$$

Вновь пренебрегая отталкиванием и полагая $m=6$, находим

$$\Phi = -\frac{2\pi\bar{n}B}{3d^3}, \quad (116)$$

что в четыре раза превосходит предыдущий результат [64]. Силы, связывающие молекулу с искривленной поверхностью, оказываются, таким образом, много больше сил, связывающих ее при том же расстоянии с плоской поверхностью. Так как любая плоская поверхность на самом деле имеет неровности и трещины, то адсорбция в первую очередь происходит на них. Только после того, как эти трещины будут постепенно заполнены, становится заметной адсорбция на гладкой поверхности, и, следовательно, теплота адсорбции уменьшается с заполнением поверхности. Но выше было показано, что с возрастанием заполнения плоской поверхности теплота адсорбции по уравнению (94) должна увеличиваться. Таким образом, действие этих двух противоположно направленных эффектов и приводит к тому, что теплота адсорбции может пройти через минимум, как это было найдено Поляни и Вельке для сернистого газа [50], а также Орром для аргона [63].



Р и с. 16. Молекула, адсорбированная в плоскости поверхности адсорбента над полусферической полостью.

Значение d в уравнении (113) совершенно произвольно. Минимальное значение Φ можно найти, приравняв нулю производную от Φ по d . Если через d_0 обозначить расстояние, соответствующее минимуму энергии, то

$$d_0^{n-m} = \frac{(m-2)A}{(n-2)B}. \quad (117)$$

Исключая A , которое вообще неизвестно, получим следующее выражение для энергии взаимодействия:

$$\Phi = \frac{2\pi\bar{n}B}{(m-2)d_0^{m-3}} \left[\frac{1}{(n-3)} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{n-3} - \frac{1}{(m-3)} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{m-3} \right]. \quad (118)$$

Таким образом, максимальная теплота десорбции с фактически не заполненной поверхности равна

$$\lambda_0 = -\Phi_0 = \frac{2\pi\bar{n}B}{(m-2)d_0^{m-3}} \left[\frac{1}{(m-3)} - \frac{1}{(n-3)} \right]. \quad (119)$$

При $m=6$ и $n=9$ теплота адсорбции оказывается равной лишь половине величины, которую она имела бы при отсутствии сил отталкивания [уравнение (114)]. Разлагая в ряд выражение для разности Φ и ее минимального значения, а именно:

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{2\pi\bar{n}B}{(m-2)d_0^{m-3}} \left\{ \frac{1}{(n-3)} \left[\left(\frac{d_0}{d}\right)^{n-3} - 1 \right] - \frac{1}{(m-3)} \left[\left(\frac{d_0}{d}\right)^{m-3} - 1 \right] \right\}, \quad (120)$$

для малых значений $d - d_0$ можно показать, что члены с $d - d_0$ в первой степени исчезают, а возрастание энергии молекул, соответствующее малым отклонениям от положения минимума, пропорционально $(d - d_0)^2$. Таким образом, как и в гл. VII, можно рассчитать частоту колебаний адсорбированной молекулы с массой μ в направлении, перпендикулярном к поверхности. Она равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi d_0} \sqrt{\frac{(m-3)(n-3)\lambda_0}{\mu}}, \quad (121)$$

Значение d в уравнении (115) также совершенно произвольно. Из условия минимума энергии для случая адсорбции молекулы в полусферической плоскости находим, что

$$d_0^{n-m} = A/B \quad (122)$$

и

$$\Phi_0 = \frac{2\pi m B}{d_0^{m-3}} \left[\frac{1}{(n-3)} - \frac{1}{(m-3)} \right]. \quad (123)$$

Равновесные расстояния и потенциальные энергии двух систем подчиняются следующим соотношениям:

$$\frac{d_0 \text{ (искривленная поверхность)}}{d_0 \text{ (плоская поверхность)}} = \left(\frac{n-2}{m-2} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (124)$$

и

$$\frac{\Phi_0 \text{ (искривленная поверхность)}}{\Phi_0 \text{ (плоская поверхность)}} = \left[\frac{(m-2)^{n-3}}{(n-2)^{m-3}} \right]^{\frac{1}{n-m}}. \quad (125)$$

Таким образом, при $n=9$ и $m=6$ d_0 в полусферической модели на 20,5%, а Φ_0 на 129% больше, чем в случае плоской модели. Более точные результаты можно получить при использовании структуры типа кристаллической решетки вместо принятой здесь непрерывной структуры адсорбента.

Значения λ_0 и ν , рассмотренные в этом разделе, имеют такой порядок величины, как и соответственно теплоты парообразования и частоты колебаний молекул в жидком или твердом состоянии. Рассмотренные силы относятся почти исключительно к типу дисперсионных сил с добавлением к ним сил оттапливания. Тот же метод с небольшими изменениями применим к адсорбционным явлениям и в том случае, когда λ_0 и ν на порядок выше рассмотренных и близки к величинам, характерным для одинарных ковалентных связей. Такая адсорбция иногда называется хемсорбцией. В некоторых системах переход от физической адсорбции при низких температурах к хемсорбции при высоких температурах происходит непрерывно, что очень расширяет область поверхностных явлений [65, 58].

ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ МЕЖДУ ПЛОСКИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Если бы было известно точное расположение молекул в двухфазной системе, то поверхностную энергию можно было бы строго рассчитать из межмолекулярных расстояний и законов действия сил. Здесь будет идти речь только о плоских поверхностях, при этом будут использованы предложенный Рэлеем метод суммирования молекулярных взаимодействий и уравнение Ми для действующих сил. Напомним, что ранее было выведено выражение [уравнение (113)] для энергии взаимодействия всей конденсированной фазы, содержащей n_a молекул в 1 см^3 , и молекулы в газовой фазе, находящейся на некотором произвольном расстоянии d по вертикали от плоско-

сти поверхности; это выражение может быть записано в следующем виде:

$$\Phi = 2\pi n_{\alpha} \left[\frac{A}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{d^{n-3}} - \frac{B}{(m-2)(m-3)} \frac{1}{d^{m-3}} \right]. \quad (113)$$

Вместо молекулы, обозначенной на рис. 15 через P , рассмотрим теперь молекулы, расположенные в горизонтальном слое толщиной δd с площадью $\Omega \text{ см}^2$, которые отстоят от поверхности раздела на то же самое расстояние d . Число молекул в этом слое равно $\Omega n_{\beta} \delta d$, где n_{β} — концентрация молекул в верхней фазе. Полная энергия взаимодействия между всеми молекулами в двух фазах, очевидно, равна

$$\begin{aligned} U &= \int_d^{\infty} \Phi n_{\beta} \Omega \delta d = \\ &= 2\pi n_{\alpha} n_{\beta} \Omega \left[\frac{A}{(n-2)(n-3)(n-4)} \frac{1}{d^{n-4}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{B}{(m-2)(m-3)(m-4)} \frac{1}{d^{m-4}} \right]. \end{aligned} \quad (126)$$

Расстояние между двумя слоями, отвечающее минимуму энергии, определится из уравнения

$$d_0^{n-m} = \frac{(m-2)(m-3)}{(n-2)(n-3)} \frac{A}{B}, \quad (127)$$

а энергия взаимодействия на этом расстоянии составит

$$U_0 = - \frac{2\pi n_{\alpha} n_{\beta} B \Omega}{(m-2)(m-3)(m-4) d_0^{m-4}} \left[1 - \left(\frac{m-4}{n-4} \right) \right] = - b n_{\alpha} n_{\beta} \Omega, \quad (128)$$

где b — положительная константа. В стандартном состоянии, для которого эта энергия равна нулю, изолированные системы удалены в вакууме на бесконечное расстояние. В обозначениях, принятых в гл. VII, B следовало бы записать в виде $B_{\alpha\beta}$. Уравнение, сходное с уравнением (128), выведено Уилером [66], который относил его, однако, только к одной из трех составляющих полной энергии взаимодействия.

Теперь можно рассчитать увеличение потенциальной энергии при образовании поверхности. Пусть фаза α состоит из чистой жидкости, а фаза β — из ее насыщенного пара. Начиная с N_{α} молекул жидкости, разделим систему таким образом, чтобы образовалась поверхность с площадью $2\Omega \text{ см}^2$, и удалим эти две части жидкости на бесконечное расстояние друг от друга. Избыток энергии, согласно уравнению (128), будет равен $b n_{\alpha}^2 \Omega$. Если энергия жидкости до деления была $N_{\alpha} u_{\alpha}$, то теперь она окажется равной $N_{\alpha} u_{\alpha} + b n_{\alpha}^2 \Omega$. Поступая аналогично с N_{β} молекулами парообразной фазы, разделим систему на две удаленные друг от друга в вакууме на бесконечное расстояние части с поверхностью раздела Ω . Если энергия исходной системы равнялась $N_{\beta} u_{\beta}$, то энергия разделенной системы будет равна $N_{\beta} u_{\beta} + b n_{\beta}^2 \Omega$. Можно использовать одинаковые значения постоянной b , так как молекулы в обеих фазах химически идентичны. Теперь соединяем эти четыре части таким образом, чтобы они образовали две системы, каждая из которых содержит жидкость, пар и поверхность раздела с площадью Ω . Избыточная энергия, согласно уравнению (128), будет равна $-2b n_{\alpha} n_{\beta} \Omega$. Общая энергия новой системы, таким образом, составит

$$N_{\alpha} u_{\alpha} + b n_{\alpha}^2 \Omega + N_{\beta} u_{\beta} + b n_{\beta}^2 \Omega - 2b n_{\alpha} n_{\beta} \Omega.$$

Но энергия первоначальной системы равнялась $N_{\alpha} u_{\alpha} + N_{\beta} u_{\beta}$. Следовательно, увеличение потенциальной энергии, связанное с образованием поверхности, будет

$$U_{\sigma} = (n_{\alpha} - n_{\beta})^2 b \Omega. \quad (129)$$

Аналогичное уравнение выведено Фаулером [67] в его частично успешной работе, имевшей целью дать статистическую интерпретацию правила Мак-Леода [68], согласно которому величина $\gamma^{1/4}$, деленная на разность плотностей чистой жидкости и пара, является постоянной величиной, не зависящей от температуры и давления. Фаулер отождествил U_σ с общей энергией поверхности и, используя уравнение Гиббса — Гельмгольца, определил поверхностное натяжение, которое численно равно свободной энергии, приходящейся на единицу поверхности. Он показал, что, за исключением состояний системы вблизи критической точки, постоянство параметра Мак-Леода, вероятно, случайно.

Поверхностное натяжение, по определению Максвелла [1], это полная (отрицательная) сила, действующая на элемент линии на поверхности и отнесенная к единице длины этого элемента. Подобно давлению газа, поверхностное натяжение можно разложить на статическую и кинетическую составляющие:

$$-\gamma = F_{\text{стат}} + F_{\text{кинет}} = -dU_\sigma/d\Omega + F_{\text{кинет}}.$$

Отсюда, используя уравнение (129), получим

$$\gamma = (n_\alpha - n_\beta)^2 b - F_{\text{кинет}}, \quad (130)$$

где F в каждом случае означает составляющую силы на единицу длины. Так как поверхностное натяжение и разность между концентрациями молекул двух фаз равны нулю при критической температуре, то и кинетическое давление на поверхности равно нулю при $T = T_c$. Этот вывод отличается от вывода, вытекающего из уравнения (30).

Применим уравнение (129) для расчета потенциальной энергии единицы поверхности, когда концентрацией молекул в газообразной фазе можно пренебречь. Известно, что

$$\frac{U_\sigma}{\Omega} = n_\alpha^2 b = \frac{2\pi B n_\alpha^2}{(m-2)(m-3)(m-4)d_0^{m-4}} \left[1 - \frac{(m-4)}{(n-4)} \right]. \quad (131)$$

При $m=6$ и $n=9$ получим

$$\frac{U_\sigma}{\Omega} = \frac{\pi n_\alpha^2 B}{20d_0^2}. \quad (132)$$

Для жидкой ртути при 0°C , для которой d_0 равно $1,944 \text{ \AA}$, U_σ/Ω получается равным $3,44 \text{ эрг/см}^2$. Это на 30% ниже найденной на опыте полной энергии на единицу поверхности, приведенной в табл. 2. Применяя к молекулам в поверхностном слое и в слоях, лежащих непосредственно под ним, радиальную функцию распределения, найденную Гильдебрандтом для объема жидкости, Юра [69] рассчитал поверхностную потенциальную энергию и получил значение 500 эрг/см^2 , близкое к экспериментальной величине (487 эрг/см^2) полной поверхностной энергии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОТНОШЕНИЯ СТЕФАНА

Если молекулы в жидкости распределены равномерно и можно пренебречь флуктуациями концентрации, то полная энергия N_α молекул в жидкости равна

$$U = 2\pi N_\alpha n_\alpha \int \varphi(a) a^2 da.$$

Средняя потенциальная энергия молекулы в жидкости, когда система находится на самом низком энергетическом уровне, составит

$$u_0 = -\frac{2\pi n_\alpha B}{a_0^{m-3}} \left[\frac{1}{(m-3)} - \frac{1}{(n-3)} \right], \quad (133)$$

где

$$a_0^{n-m} = A/B. \quad (134)$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы на поверхности легко определяется из уравнения (129), так как, пренебрегая n_p , можно получить

$$U_\sigma = N_\sigma u_\sigma = n_\alpha^2 b \Omega = n_\alpha^2 b (N_\sigma / n_\sigma), \quad (135)$$

где n_σ — число молекул на единице поверхности. Следовательно,

$$u_\sigma = (n_\alpha^2 / n_\sigma) b = (n_\alpha^2 / n_\sigma) \frac{2\pi B}{(m-2)(m-3)(m-4)d_0^{m-4}} \left[1 - \frac{m-4}{n-4} \right]. \quad (136)$$

Из уравнений (127) и (134) видно, что

$$\left(\frac{d_0}{a_0} \right)^{n-m} = \frac{(m-2)(m-3)}{(n-2)(n-3)}. \quad (137)$$

Следовательно, для случая, когда температура равна абсолютному нулю, отношение Стефана имеет вид

$$-\frac{u_0}{u_\sigma} = \frac{n_\sigma}{n_\alpha d_0} \frac{(m-2)(m-4)(n-4)}{(n-3)} \left[\frac{(m-2)(m-3)}{(n-2)(n-3)} \right]^{\frac{m-3}{n-m}}. \quad (138)$$

Согласно определению n_σ и d_0 , множитель $n_\sigma/n_\alpha d_0$ равен единице. Таким образом, отношение Стефана при абсолютном нуле зависит только от постоянных m и n в уравнении Ми. Принимая $m=6$ и придавая n последовательные значения 9, 12 и 15, найдем для отношения Стефана величины 1,905, 2,596 и 3,119. Обратные значения этих величин соответственно равны 0,525, 0,385 и 0,321, что сравнительно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, приведенными в табл. 4.

УРАВНЕНИЕ ШИШКОВСКОГО

Одной из наиболее привлекательных сторон теории Ленгмюра [31] является то, что она одинаково хорошо применима как к конденсированным, так и к газообразным системам. При ее создании Ленгмюр опирался не только на данные своих работ по атомным пленкам на нагретых металлических поверхностях, но и на результаты многих более ранних работ по биохимическим реакциям, работ, в которых исследовалось образование на поверхностях энзимов пленок, состоящих из очень сложных молекул. Его теория пользовалась бы, вероятно, неполным успехом, если бы она не основывалась на некоторых твердо установленных данных из области кинетики реакций в растворах. Растворы энзимов в воде после кипячения становятся неактивными. Однако Хилл нашел, что сахараза, которая денатурируется при нагревании ее раствора в чистой воде, сохраняет свои каталитические свойства, если ее нагревать в водном растворе с добавкой инвертазы. Продукты гидролиза инвертазы, по-видимому, адсорбируются на поверхности энзима более прочно, чем молекулы исходных веществ, и, таким образом, защищают энзим. Эта же самая гипотеза объясняет, почему скорость энзиматического гидролиза протеинов и углеводов уменьшается с ходом реакции; избирательная адсорбция продуктов гидролиза дает кинетическое объяснение чувства сытости, которое приходит при усвоении пищи.

Так как строение поверхности жидкости сравнительно неопределенно, то невозможно применить теорию Ленгмюра к растворам с той же точностью, с которой это можно сделать для газов. Тем не менее допустим, что чистая жидкость, например вода, имеет n_s центров адсорбции на одном квадратном сантиметре поверхности и что вероятность десорбции в течение секунды

с такого центра равна v_2 . Так как скорость адсорбции молекул субстрата, имеющего объемную концентрацию n_2 молекул/см³, равна $k_2 n_2$, то доля занятых адсорбционных центров при равновесии выразится уравнением

$$\theta_2 = \frac{k_2 n_2}{k_2 n_2 + v_2 n_s} = \frac{n_2}{n_2 + (v_2 n_s / k_2)} = \frac{n_2}{n_2 + K}, \quad (139)$$

где K зависит от свойств чистой жидкости и является константой при постоянной температуре. Поверхностная концентрация молекул растворенного вещества будет равна

$$n_2^{\sigma} = n_s \theta_2 = \frac{n_s n_2}{n_2 + K}. \quad (140)$$

Чтобы найти Γ_2 , необходимо в соответствии с уравнением (59) вычестить из этой величины $n_2 \lambda$, где λ — толщина пленки, которую с достаточным основанием можно приравнять отношению молекулярного объема субстрата в чистой жидкой фазе v_2 к минимальной площади, занимаемой на поверхности одной молекулой субстрата ω_2 . Тогда

$$\Gamma_2 = \frac{n_s n_2}{n_2 + K} - \frac{n_2 v_2}{\omega_2}.$$

Используя уравнение (56) в виде

$$d\gamma = - \frac{kT\Gamma_2}{n_2} dn_2$$

и интегрируя, найдем

$$\gamma - \gamma^0 = \frac{kT}{\omega_2} \left[n_2 v_2 - n_s \omega_2 \ln \left(1 + \frac{n_2}{K} \right) \right], \quad (141)$$

где γ^0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, а $n_2 v_2$ — объемная доля растворенного вещества в растворе. Если эта доля мала, то уравнение (141) можно написать в следующем виде:

$$\frac{\gamma}{\gamma^0} = 1 - \frac{kT n_s}{\gamma^0 \omega_2} \ln \left(1 + \frac{n_2}{K} \right). \quad (142)$$

Шишковский [70] с помощью метода капиллярного поднятия измерил поверхностное натяжение водных растворов низших гомологов разветвленных и неразветвленных карбоновых кислот и одноатомных спиртов и нашел, что

$$\frac{\gamma}{\gamma^0} = 1 - b \ln [1 + (c_2/a)], \quad (143)$$

где c_2 — концентрация растворенного вещества в грамм-молях на литр, b и a — константы, причем первая сохраняет общее значение для всех кислот при комнатной температуре, а вторая уменьшается с возрастанием молекулярного веса. Совместное использование изотерм Гиббса и Ленгмюра объясняет, таким образом, один из первых эмпирических законов поверхностного натяжения (см. [71]).

ОДНОВРЕМЕННАЯ АДсорбция ДВУХ Веществ

Если на поверхности установилось адсорбционное равновесие с двумя различными веществами, то вместо одного уравнения (73) можно записать два следующих соотношения:

$$\theta_1 n_s v_1 = n_1 k_1 (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

и

$$\theta_2 n_s v_2 = n_2 k_2 (1 - \theta_1 - \theta_2). \quad (144)$$

Отсюда доли занятых адсорбционных центров будут равны

$$\theta_1 = \frac{n_1 k_1}{n_1 k_1 + n_s v_1 + n_2 k_2 (v_1/v_2)}$$

и

$$\theta_2 = \frac{n_2 k_2}{n_2 k_2 + n_s v_2 + n_1 k_1 (v_2/v_1)} \quad (145)$$

Таким образом, можно создать условия, при которых доля поверхности, занятая молекулами одного типа, будет приблизительно обратно пропорциональна концентрации молекул другого типа. Поверхностные концентрации равны

$$n_1^c = n_s \theta_1; \quad n_2^c = n_s \theta_2. \quad (146)$$

Из этих соотношений с помощью уравнения (53) легко найти Γ_1 и Γ_2

КОЛЛОИДЫ

Если разбавленные растворы солей золота медленно восстанавливать органическими реагентами, то они приобретают красивый красный цвет и в полученном растворе можно обнаружить металлическое золото в мелко диспергированной форме, при этом частицы золота оказываются электрически заряженными и имеют примерно сферическую форму. Эти частицы не задерживаются бумагой при обычном фильтровании, однако они не проходят через пергаментную мембрану, поэтому раствор можно очистить методом диализа.

Такие растворы в отличие от обычных молекулярных растворов Грэм назвал коллоидными (см. [72]). Скорость коагуляции коллоидных частиц рассмотрена в гл. XXII. В заключение этой главы остановимся на вопросе о применении теории Ленгмюра для выяснения причины появления электрического заряда на белковых частицах и, в частности, энзимов в водном растворе.

МНОГОКРАТНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ АМФОТЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрический заряд на частице энзима обусловлен диссоциацией (обычно слабой) кислотных и основных групп атомов, которые составляют существенную часть его структуры. Допустим, что все эти группы находятся на поверхности энзима и что одна частица энзима содержит некоторое число a кислотных и некоторое число b основных групп. Можно также принять, что эти группы расположены достаточно далеко друг от друга, чтобы их диссоциация протекала независимо. В таком случае эти процессы можно рассматривать как диссоциацию a слабых кислот и b слабых оснований. Скорость возрастания концентрации n_H водородных ионов в растворе, согласно теории Ленгмюра, равна

$$+ \frac{dn_H}{dt} = n_E a [v_H \theta_H - k_H n_H (1 - \theta_H)],$$

где n_E — число молекул энзима в 1 см^2 , а θ_H — доля недиссоциированных кислотных групп. При равновесии эта скорость равна нулю и, следовательно,

$$\theta_H = \frac{k_H n_H}{v_H + k_H n_H} \quad (147)$$

Аналогичным образом для доли недиссоциированных основных групп найдем

$$\theta_{\text{OH}} = \frac{k_{\text{OH}} n_{\text{OH}}}{v_{\text{OH}} + k_{\text{OH}} n_{\text{OH}}} \quad (148)$$

Легко показать, что константы k_{H} , v_{H} , k_{OH} и v_{OH} в этих уравнениях можно выразить через константы диссоциации кислотных и основных групп следующим образом

$$K_a = v_{\text{H}}/k_{\text{H}} \quad (149)$$

и

$$K_b = v_{\text{OH}}/k_{\text{OH}} \quad (150)$$

Таким образом, величина электрического заряда на поверхности энзима составит

$$q = a(-\varepsilon)(1 - \theta_{\text{H}}) + b\varepsilon(1 - \theta_{\text{OH}}) \quad (151)$$

Подставляя выражение для θ и K и вводя ионное произведение воды $K_{\omega} = n_{\text{H}} n_{\text{OH}}$, найдем «валентность» энзима:

$$\frac{q}{\varepsilon} = b \frac{n_{\text{H}}}{(K_{\omega}/K_b) + n_{\text{H}}} - a \frac{K_a}{K_a + n_{\text{H}}} \quad (152)$$

В сильно кислых растворах валентность, очевидно, равна b — числу основных групп одной частицы энзима; в щелочном растворе валентность равна a — числу кислотных групп одной частицы энзима. В изоэлектрической точке, когда валентность равна нулю, концентрация водородных ионов определяется квадратным уравнением следующего вида:

$$n_{\text{H}}^2 + \left(1 - \frac{a}{b}\right) K_a n_{\text{H}} - \frac{a}{b} \frac{K_{\omega} K_a}{K_b} = 0.$$

При $a = b$ уравнение упрощается и принимает вид

$$n_{\text{H}}^2 (\text{изоэлектрич.}) = K_{\omega} K_a / K_b \quad (153)$$

Это хорошо известное соотношение можно, конечно, получить и другими способами. Настоящий вывод был дан в качестве иллюстрации применения метода Ленгмюра.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА ИОНА ПРОТЕИНА

Как было показано, электрический потенциал ψ на некотором расстоянии r от сферической частицы с зарядом q и радиусом r_0 равен

$$\psi = \frac{q}{Dr} \frac{e^{-\kappa(r-r_0)}}{(1 + \kappa r_0)} \quad (\text{XVIII}, 87)$$

Плотность электрического заряда на расстоянии r можно найти с помощью уравнения Пуассона. Поступая точно так же, как и при определении абсолютной скорости иона, найдем, что абсолютная скорость движения частицы равна [73]

$$u^0 = \frac{q}{6\pi\eta r_0} \left(\frac{1}{1 + \kappa r_0} \right) \quad (154)$$

Тизелиус и Свенсон [74] измерили подвижность яичного альбумина в водных растворах при $0,5^\circ \text{C}$, постоянном значении рН, равном 7,10, и стократном изменении ионной силы. Результаты этих измерений приведены на рис. 17. На основании других источников r_0 принималось равным $27,5 \text{ \AA}$.

u_0 , соответствующее значению $1/(1 + kr_0)$, равному единице, находится при помощи линейной экстраполяции и составляет $20,35 \cdot 10^{-5}$ (см/сек)/(эл.ст.ед./см), или $6,105 \cdot 10^{-2}$ (см/сек)/(эл.ст.ед./см). Если $\eta = 1,79 \cdot 10^{-2}$ г/см·сек, q , очевидно, будет равно $5,67 \cdot 10^{-9}$ эл. ст. ед. Деление этой величины на заряд протона приводит к валентности иона, равной 11,9 при этом значении рН, что хорошо согласуется с величиной, найденной при изучении мембранных потенциалов.

Упражнения

1. Выразите мольное поверхностное теплосодержание ртути через приведенную температуру. Имеем: $T_c = 1708^\circ \text{ К}$. Из уравнения (10) следует, что $H_\sigma = 6781 [1 + 2,38 (T/T_c)^2]$.

2. Как изменяется давление пара над кубическим кристаллом в зависимости от длины его ребра l ? Вначале следует использовать уравнение (32). Для одиночного кристалла $\Omega = 6l^2$ и $N_{\text{крист}} \nu_{\text{крист}} = l^3$. Следовательно, $\Omega = 6N_{\text{крист}} \nu_{\text{крист}} / l$. Наконец, $\mu G = \mu_{\text{крист}} + 4\nu_{\text{крист}} \gamma / l$. Но $\mu G = \mu_{\text{крист}} + kT \ln(p/p^0)$ и $kT \ln(p/p^0) = 4\nu_{\text{крист}} \gamma / l$.

3. Оцените энергию кристаллической решетки сульфата калия и сульфата бария, используя данные табл. 6 и отношение Стефана. В первом приближении можно допустить, что молекулярные объемы $\nu_{\text{крист}} = 7,64 \cdot 10^{-23}$ см³. Поверхностное натяжение примем равным $\gamma_{SL} = 3320$ эрг/см². Используя уравнение (5) $\cos \alpha = 1$, имеем $\gamma_{SV} = 3320 + 69 = 3389$. Примем среднюю площадь на молекулу в кристалле равной $\nu_{\text{крист}}^{2/3} = 1,80 \cdot 10^{-15}$ см². Тогда $\gamma \omega = 6,10 \cdot 10^{-12}$ эрг/молекула = 88 400 кал/моль. Предполагая степенное отношение равным 0,35, получим $L_0 = 252$ 500 кал/моль.

4. Комбинируя уравнение (56) Гиббса $\omega = kT(d \ln c/d\Pi)$ с уравнением (60) Траубе $\omega = \omega^0 + (kT/\Pi)$, получим после интегрирования $\ln(c/\Pi) = (\omega^0/kT)\Pi + \text{const}$, где c — концентрация растворенного вещества, Π — поверхностное давление, а ω^0 — гипотетическая площадь, занимаемая одной молекулой при бесконечном поверхностном давлении. Для водного раствора изоамилового спирта при 20° С были получены сталагмометрическим методом следующие данные:

c , моль/л	0,015	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
Π , дин/см	12,5	18,5	25,7	30,8	34,4	36,6

Найдите предельную площадь, занимаемую одной молекулой. Для этого на графике отложим $\lg(c/\Pi)$ как функцию Π . Наклон прямой равен $\omega^0/2,303 kT$.

Ответ: $20,3 \cdot 10^{-16}$ см².

5. По данным, приведенным в табл. 3, оцените значения постоянных в уравнении для энергии межмолекулярного взаимодействия для четыреххлористого углерода.

Метод решения: использовать уравнение (30) в форме

$$\omega(\gamma\omega + kT) = \pi\sigma^2 \cdot f(n, m) \cdot D_e - (\pi\sigma^2/2)kT$$

и построить график зависимости его левой части от T .

Ответ: из наклона прямой найдем значение $\sigma = 4,56 \cdot 10^{-8}$ см. При $n=9$ и $m=6$ $f(n, m) = 81/112$. Следовательно, по отрезку, отсекаемому на оси, получим $D_e = 1,33 \cdot 10^{-12}$ эрг на одну пару молекул.

6. Сравнить коэффициент объемного расширения жидкой ртути при 0° С, который равен $1,8197 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹, с величиной $-\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT}$.

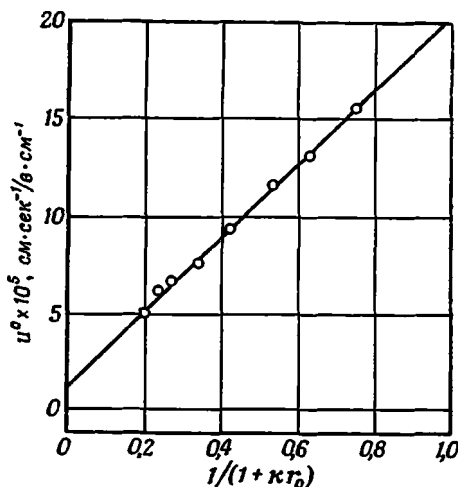


Рис 17. Влияние ионной силы на электрофоретическую подвижность яичного белка при постоянном рН.

Ответ: из уравнения (7) последнее выражение при этой температуре равно $1,892 \cdot 10^{-4}$.

7. Покажите, что давление p насыщенного пара над поверхностью капель с радиусом r относится к давлению P над плоской поверхностью при той же температуре T , как

$$\ln \frac{p}{P} = \frac{2SM}{RT r \rho}.$$

Сосуд с объемом V , находящийся при температуре T , вначале содержит сухой воздух и взвешенные капли воды с радиусом r_0 , объем которых пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда. Показать, что окончательный радиус капель r (оставшихся взвешенными) будет равен

$$\ln \left\{ \frac{4\pi (r_0^3 - r^3) \rho RT}{3MVP} \right\} = \frac{2SM}{RT r \rho}.$$

(ρ — плотность воды, R — газовая постоянная, S — поверхностное натяжение, M — молекулярный вес воды.)

8. Опишите в общих чертах методику проведения экспериментов на весах Ленгмюра.

При исследовании на весах Ленгмюра жирной кислоты при 15°C были получены следующие результаты:

Площадь, $\text{см}^2/\text{мкг}$	5,69	5,72	5,75	28,2	113	507	1070	2200	11 100
Поверхностное натяжение, $\text{дин}/\text{см}$	30	20	10	0,3	0,3	0,2	0,1	0,05	0,01

Используя данные, полученные как при низком, так и при высоком поверхностном давлении, оцените площадь поперечного сечения молекулы жирной кислоты. (Константа Больцмана принимается равной $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град-молекула.)

Метод решения: при низком поверхностном давлении произведение $\Pi\Omega$ будет в пределах ошибок опыта постоянной величиной, равной $111 \text{ дин} \cdot \text{см}/\text{мкг} = 111 \text{ эрг}/\text{мкг}$. Сравнивая с уравнением $\Pi\Omega = kTn^0$, найдем, что молекулярный вес равен $217,6$ г. При высоком давлении Ω уменьшается линейно с Π . Экстраполяция к давлению, равному нулю, приводит к величине, равной $5,78 \text{ см}^2/\text{мкг}$. Следовательно, Ω — площадь поперечного сечения молекулы равна $20,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

9. Рассмотрите опытные данные по адсорбции газов на поверхности твердых тел и покажите, как их можно объяснить на основе теории адсорбции Ленгмюра. Какое значение имеет изотерма Ленгмюра в объяснении кинетического порядка гетерогенных реакций?

10. Опишите движение коллоидной частицы в электрическом поле. Как это движение зависит а) от размера и формы частицы, б) температуры, в) присутствия в дисперсионной среде других веществ?

11. Опишите основные свойства нерастворимых монослоев на поверхности раздела вода — воздух и, в частности, рассмотрите а) аналогию между монослоями и трехмерными системами, б) применение их в других областях науки.

12. Назовите один из электрокинетических эффектов, который зависит от наличия в коллоидных системах зета-потенциала. Рассмотрите природу и величину этого потенциала, а также перечислите другие возможные электрокинетические эффекты.

13. Как можно измерить теплоту адсорбции газа на поверхности твердого вещества? Покажите, как эта теплота зависит от природы и величины адсорбции? Обсудите роль адсорбции в каталитических реакциях в газах.

14. Выведите уравнение адсорбции Гиббса и объясните способы его экспериментальной проверки.

При адсорбции паров толуола на ртути при 25°C были получены следующие данные:

Поверхностное давление, $\text{дин}/\text{см}$	5	10	20	30	40
Площадь/молекула, $\text{см}^2 \cdot 10^{-16}$	119,2	78,1	57,6	50,7	47,3

Найдите уравнение двухмерного состояния, объясняющее полученные результаты, и обсудите строение адсорбированной пленки. (Константа Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.)

15. Объясните разницу между физической адсорбцией и хемосорбцией.

При адсорбции водорода на никелевом катализаторе при 200° С были получены следующие результаты:

Давление, мм	0,1	0,5	1	2
Адсорбции водорода, см ³ (при стандартных условиях) на 1 г	0,800	1,127	1,247	1,353

Чему равна площадь поверхности катализатора, если предположить, что каждый атом водорода занимает $10 \cdot 10^{-16}$ см²? (1 см³ водорода при стандартных условиях содержит $2,69 \cdot 10^{19}$ молекул.)

16. Рассчитайте энергию десорбции и частоту колебаний атомов криптона на поверхности ртути при 244° К, используя следующие данные, полученные Касселем и Нейгебауером:

T=235° К		T=253° К	
Давление газа, мм рт. ст.	Поверхностное натяжение, дин/см	Давление газа, мм рт. ст.	Поверхностное натяжение, дин/см
93	0,35	60	0,20
198	0,85	160	0,50
263	1,10	221	0,75
320	1,30	239	1,15

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Maxwell, Sci. Papers, Vol. II, Cambridge, 1890, p. 541.
2. Schrödinger, Ann. Phys., 46, 413, 1915; Brown R. C., Phil. Mag., 13, 578, 1932.
3. Matthews J. B., Moelwyn-Hughes E. A., Ministry of Supply, Permanent Record, 9, 311.
4. Sugden S., Trans. Chem. Soc., 1483, 1921.
5. Tate, Phil. Mag., 27, 176, 1864.
6. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., A32, 1884, 1885; Löhnstein, Z. physikal. Chem., 64, 686, 1908.
7. Harkins, Brown, J. Amer. Chem. Soc., 41, 499, 1919.
8. Morgan, Z. physikal. Chem., 78, 129, 1912.
9. Ramsay, Shields, Phil. Trans., 184, 647, 1893.
10. Bircumshaw L. L., Phil. Mag., 2, 341, 1926; Phil. Mag., 12, 596, 1931.
11. Van Arkel, Reine Metalle, Springer, Berlin, 1939.
12. Eötvös, Ann. Physik., 27, 448, 1886.
13. Herzog, Z. physikal. Chem., 147, 118, 1930.
14. Stefan J., Wied. Ann., 29, 655, 1886.
15. Ostwald, Z. physikal. Chem., 1, 45, 1887.
16. Harkins W. D., J. Amer. Chem. Soc., 44, 653, 1922.
17. Wolf K. L., Klapproth K., Z. physikal. Chem., B46, 276, 1940.
18. Paul R., Z. physikal. Chem., B53, 331, 1943.
19. Volkman H., Fiat Review of German Science, Phys. Chem., 30, 205, 1947.
20. Van Urk A. Th., Physics., 4, 1025, 1937.
21. Kelvin, Phil. Mag., 42, 448, 1881.
- 21a. Döring W., Z. physikal. Chem., B36, 371, 1937; B38, 292, 1938.
22. Eyring, J. Chem. Physics, 4, 283, 1936.
23. Fürth, Proc. Camb. Phil. Soc., 37, 252, 1941.
24. Altar, J. Chem. Physics, 4, 577, 1936.
25. Hulett G. A., Z. physikal. Chem., 37, 385, 1901.
26. Dundon M. L., Mack E., J. Amer. Chem. Soc., 45, 2479, 1923.
27. Dundon M. L., J. Amer. Chem. Soc., 45, 2658, 1923.
28. Lewis Mc. W. C., A System of Physical Chemistry, Vol. II, Longmans, London, 1925, p. 329.
29. Lewis Mc. W. C., Donnann F. G., см. Lewis, System of Physical Chemistry.

30. Traube, *Annalen*, 265, 27, 1891.
31. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1848, 1917.
32. Адам Н. К., Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.-Л., 1947.
- 32a. Adam, *Physical Chemistry*, Oxford, 1956.
33. Schofield, Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, A109, 67, 1925; A110, 170, 1926.
34. Rideal E. K., *Surface Chemistry*, 2nd ed., Cambridge, 1930.
- 34a. Helmholtz, *Ann. Physics*, 7, 337, 1879.
35. Couy, *J. Physique*, 9, 457, 1910.
36. Lamb, *Phil. Mag.*, 25, 52, 1888.
37. Фрумкин А. Н., *Z. physikal. Chem.*, A116, 466, 1925; Schulman, Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, A130, 259, 1931.
- 37a. Pritchard J., Tomkins F. C., *Trans. Faraday Soc.*, 56, 540, 1960.
38. Mitchell J. S., *Trans. Faraday Soc.*, 31, 980, 1935.
39. Schulman J. H., Hughes A., *Proc. Roy. Soc.*, A138, 437, 1932.
40. Langmuir I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2221—2295, 1916.
41. Homfray I. F., *Z. physikal. Chem.*, 74, 129, 1910; Титов А., *ibid.*, 74, 644, 1910.
42. Peters K., Weil K., *Z. physikal. Chem.*, 148, 1, 1930.
43. Coolidge A. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1949, 1927.
44. Lenel F. V., *Z. physikal. Chem.*, B23, 379, 1933.
45. de Boer, *Z. physikal. Chem.*, B17, 161, 1932.
46. Карс С. С., *Physikal. Z.*, 26, 615, 1925; Sexl T., *Z. Physik.*, 48, 607, 1928; Fowler, R. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 31, 260, 1935; Miller A. R., *Discuss. Faraday Soc.*, 8, 57, 1950.
- 46a. Cassel, Neugebauer, *J. Phys. Chem.*, 40, 523, 1936.
47. Magnus A., Müller A., *Z. physikal. Chem.*, 148, 241, 1930.
48. Lamb A. B., Coolidge A. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1146, 1920.
49. van Dingenen W., van Itterbeck A., *Physica*, 6, 49, 1939.
50. Polanyi M., Welke V., *Z. physikal. Chem.*, 132, 371, 1928.
51. Orr W. J. C., *Proc. Roy. Soc.*, A173, 349, 1939.
52. Roberts J. K., *Some Problems in Adsorption*, Cambridge, 1939; Miller A. R., *Disc. Faraday Soc.*, 8, 57, 1950.
53. Saddy F., Berry A. J., *Proc. Roy. Soc.*, A84, 576, 1911.
54. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., *Physika*, 4, 925, 1937.
55. Brunauer, Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 2682, 1937.
56. Baly E. C. C., *Proc. Roy. Soc.*, A160, 465, 1937.
57. Brunauer, Emmett, Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
58. Брунауер С., Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
59. Eucken A., *Z. Elektrochem.*, 28, 6, 1922.
60. Lorenz R., Landé A., *Z. anorg. Chem.*, 25, 47, 1922.
61. London, *Z. physikal. Chem.*, B11, 222, 1930.
62. Barrer, *Proc. Roy. Soc.*, A161, 476, 1937.
63. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1247, 1939.
64. de Boer, Gusters, *Z. physikal. Chem.*, B25, 225, 1934.
65. McBain J. W., *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Routledge, London, 1932; Roberts J. K., *Some Problems in Adsorption*, Cambridge, 1939.
66. Wheeler T. S., *Trans. Nat. Inst. India*, 1, 333, 1938.
67. Fowler R. H., *Proc. Roy. Soc.*, A159, 229, 1937.
68. McLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 19, 38, 1923;
69. Юга Г., *J. Phys. Colloid. Chem.*, 52, 40, 1948.
70. Шутковский Б., *Z. physikal. Chem.*, 64, 385, 1908.
71. Бутлер J. A. V., *The Fundamentals of Chemical Thermodynamics*, Part II. Chap. X. Macmillan, London, 1934.
72. Alexander A. E., Johnson P., *Colloid Science*, Oxford, 1943.
73. Hückel, *Z. Physik*, 25, 204, 1924.
74. Tiselius, Svensson, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 16, 1940.

ГЛАВА XX

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Известные в механике состояния стабильного и метастабильного равновесия имеют свои аналогии и в химической динамике. Однако в последнем случае механическая модель — шар, покоящийся на вогнутой или выпуклой поверхности, заменена статистической моделью — характеристической точкой в энергетической области фазового пространства многих измерений. Точка, характеризующая стабильное равновесие системы, локализована в углублении поверхности, имеющем по всем направлениям положительную кривизну; изучение ее возможного движения приводит к закону действия масс в его самой общей форме. Точка, характеризующая метастабильное равновесие системы, расположена в седловине поверхности, имеющей положительную кривизну во всех направлениях, кроме одного; движение точки по этому особому направлению определяет скорость химического процесса (гл. XXI). В настоящей главе рассматриваются только стабильные равновесия в гомогенных системах, главным образом при таких разбавлениях, когда к системам можно применить законы идеальных газов и растворов.

Согласно молекулярной статистике, равновесным является состояние, характеризующееся максимумом термодинамической вероятности. Всякое отклонение от этого состояния приводит к уменьшению вероятности. Виртуальное отклонение системы от положения равновесия, если оно происходит при постоянстве объема, температуры и состава, не может происходить без затраты энергии.

Согласно химической кинетике, равновесное состояние характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процессов. Ниже будет показано, что исключение времени из кинетических уравнений приводит к закону действия масс и что физико-химическое равновесие является динамическим равновесием, а не равновесием покоя [1]. Сначала мы рассмотрим равновесие в гомогенных системах методами статистической механики и химической термодинамики с использованием первых методов в простых случаях, а вторых — в случае решения более сложных задач.

Общее выражение для молекулярной суммы по состояниям имеет вид

$$f = \sum_0^{\infty} p_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (1)$$

Применяя его к системе, содержащей N молекул идеального газа в объеме V при температуре T , получим

$$f = \frac{g (2\pi mkT)^{3/2} V e}{h^3 N} f_{\text{вращ}} f_{\text{колеб}} f_{\text{эл}} e^{-u/kT}, \quad (2)$$

где u — средняя потенциальная энергия молекулы при абсолютном нуле при условии, что при этой температуре молекула остается неподвижной.

Так как при $T=0$ молекула считается покоящейся, то u представляет собой полную энергию молекулы при этой температуре. Для удобства введем новую переменную q , определив ее следующим образом:

$$q = \frac{Nf}{Ve} = n \frac{f}{e}, \quad (3)$$

где n — число молекул в 1 см^3 . Следует отметить, что q имеет размерность концентрации, а ее величина зависит от многих специфических свойств молекулы. Величина q является функцией T и не зависит от давления или объема системы. Большая сумма по состояниям для равновесной смеси идеальных газов (не обязательно химически взаимодействующих) для тех же условий имеет вид

$$F = f_i^{N_i} f_j^{N_j}, \dots = \left(\frac{q_i Ve}{N_i} \right)^{N_i} \left(\frac{q_j Ve}{N_j} \right)^{N_j} \dots, \quad (4)$$

где N_i , N_j — числа молекул различных типов, содержащихся в смеси. Выражение для свободной энергии Гельмгольца, которой обладает эта система, может быть записано в следующем виде:

$$A = -kT \ln F = -kT \Sigma (N_i \ln q_i V + N_i - N_i \ln N_i), \quad (5)$$

а химический потенциал молекулы i -го типа

$$\mu_i = \left(\frac{dA}{dN_i} \right)_{T, V, N_j, \dots} = -kT \ln \left(\frac{q_i}{n_i} \right). \quad (6)$$

Если состав системы необходимо выразить в грамм-молях, то следует заменить N_i , N_j , ... в уравнении (4) на $\nu_i N_0$, $\nu_j N_0$, ..., где ν — число грамм-молей, а N_0 — число Авогадро. Так как $N_0 k = R$ — газовой константе, то

$$A_i = \left(\frac{dA}{d\nu_i} \right)_{T, V, \nu_j, \dots} = -RT \ln \left(\frac{q_i}{n_i} \right). \quad (7)$$

В гл. VI показано, что для гомогенной системы при равновесии

$$\Sigma \nu_i \mu_i \text{ (исх.)} = \Sigma \nu_j \mu_j \text{ (конечн.)}; \quad (\text{VI}, 77)$$

ν_i и ν_j в этом уравнении — стехиометрические коэффициенты реакции (1, 2, 3, ...). Применяя это условие к гомогенной газовой реакции типа



получим, что

$$\frac{n_L^l}{n_B^b n_C^c} = \frac{q_L^l}{q_B^b q_C^c} = K_n. \quad (9)$$

Поскольку q для каждого компонента зависит только от температуры, константа равновесия K_n также зависит только от температуры T . Это и есть закон действия масс [2], который можно теперь применить к некоторым хорошо исследованным системам.

РАВНОВЕСИЕ ТИПА $2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$

Для этого случая равновесия $l = b + c$ и, следовательно, K являются безразмерной величиной, не зависящей от единиц, в которых выражают концентрации. Поэтому индекс при K можно опустить. К этому типу относится, например, разложение галогеноводородов на молекулы галогена и водорода.

Оно было изучено с весьма высокой точностью [3]. Для разложения иодистого водорода имеем

$$K = \frac{n_{H_2} n_{J_2}}{n_{HJ}^2} = \frac{[H_2][J_2]}{[HJ]^2}.$$

С помощью квадратных скобок принято обозначать концентрации.

Автор упоминавшихся работ [3] Боденштейн работал с небольшими стеклянными ампулами, заполненными до известного давления иодистым водородом. Ампулы запаивались и выдерживались в парах кипящей ртути ($T=630,4^\circ K$) и кипящей серы ($T=717,7^\circ K$) в течение времени, достаточного для установления равновесия. После этого определялись количества оставшегося иодистого водорода и образовавшегося иода.

Допустим, что начальное количество иодистого водорода равно $2c$ г-моль. Тогда, если начальные количества иода и водорода равнялись нулю, доля разложившегося иодистого водорода равна

$$[HJ] = 2c(1-x)/V,$$

$$[H_2] = [J_2] = cx/V$$

и

$$K = \frac{[H_2][J_2]}{[HJ]^2} = \left[\frac{x}{2(1-x)} \right]^2.$$

При $T=717,7^\circ K$ x равен 0,2198 и, следовательно, K равно 0,01984. Чтобы проверить, действительно ли при этом достигается равновесие, были проведены опыты с ампулами, содержащими чистые водород и иод. Эти ампулы также выдерживались до установления равновесия при той же температуре. Образовавшееся количество иодистого водорода сравнивалось с расчетной величиной, полученной из найденного значения K и начальных концентраций a и b иода и водорода. Пусть равновесная концентрация иодистого водорода в этих опытах равна $2y$ г-моль/л. Тогда

$$K = \frac{(a-y)(b-y)}{4y^2}$$

и

$$y = \frac{a+b}{2(1-4K)} = \left\{ \frac{(a+b)^2}{4(1-4K)^2} - \frac{ab}{1-4K} \right\}^{1/2}.$$

(Второй корень квадратного уравнения опущен, ибо он не имеет физического смысла.) Табл. 1, составленная по данным Боденштейна, показывает хоро-

Таблица 1

Опытные и рассчитанные значения концентрации (г-моль/л) иодистого водорода в равновесии с водородом и иодом при $717,7^\circ K$

a, начальная концентрация водорода	b, начальная концентрация иода	2y, равновесная концентрация иодистого водорода	
		опытные данные	рассчитанные значения
2,94	8,10	5,64	5,66
5,30	7,94	9,49	9,52
9,27	8,07	13,47	13,34
14,44	8,12	14,93	14,82
27,53	8,02	15,54	15,40
33,10	7,89	15,40	15,12

шее соответствие опытных и рассчитанных величин. Подобно константе диссоциации и другим константам равновесий в конденсированных системах, K для равновесия иодистого водорода при данной температуре не совсем

Таблица 2

Изменение константы равновесия реакции разложения иодистого водорода в газовой фазе при 717,7° К

Общее давление, атм	Общая концентрация Σc_i , мм, г	x	$K \times 10^3$
0	0	(0,1906)	(1,39)
0,5	8,5	0,2019	1,60
1,0	17,0	0,2143	1,86
1,5	25,5	0,2225	2,05
2,0	33,9	0,2306	2,35

постоянна, а несколько изменяется в зависимости от общего давления или концентрации в системе (табл. 2). Боденштейн предполагал, что это объясняется адсорбцией иодистого водорода стенками сосуда. Нельзя, однако, забывать, что постоянно K следует ожидать только для идеальных газов.

В данном же случае в реакцию вступают полярные молекулы, и действующие между ними силы притяжения, даже при таких температурах и давлениях, хотя и ма-

лы, но превышают силы притяжения между образующимися в результате реакции неполярными молекулами. Статистическое выражение (9) для константы равновесия рассматриваемой реакции имеет следующий вид:

$$K = \frac{[H_2][J_2]}{[HJ]^2} \left(\frac{\varepsilon_{H_2} \varepsilon_{J_2}}{\varepsilon_{HJ}^2} \right) \left\{ \frac{m_{H_2} m_{J_2}}{m_{HJ}^2} \right\}^{3/2} \left\{ \frac{\sigma_{HJ}^2}{\sigma_{H_2} \sigma_{J_2}} \right\} \left\{ \frac{I_{H_2} I_{J_2}}{I_{HJ}^2} \right\} \times \\ \times \frac{(1 - e^{-h\nu(HJ)/kT})^2}{(1 - e^{-h\nu(H_2)/kT})(1 - e^{-h\nu(J_2)/kT})} e^{-\Delta E_0/RT}. \quad (10)$$

При использовании молекулярных констант, приведенных в табл. 3, уравнение (10) для температуры 717,7° К дает

$$K = 0,0710 e^{-\Delta E_0/RT}.$$

Отсюда при $K = 1,39 \cdot 10^{-2}$ ΔE_0 равно 2325 кал/моль. Если же принять среднюю величину $K = 1,97 \cdot 10^{-2}$, то ΔE_0 будет равно 1838 кал/моль.

Применяя к данным Боденштейна в интервале температур 553 — 793° К уравнение изохоры Вант-Гоффа, найдем, что при 673° ΔE равно 2927 кал/моль, так что $d(\Delta E)/dT = 0,895$ кал/моль·град.

Сопоставив данные Боденштейна по равновесиям с калориметрическими результатами Томсена и Бергло, Льюис и Рендал [4] пришли к выводу, что $\Delta E_0 = 2540 \pm 300$ кал/моль.

Приводятся также и другие величины ΔE_0 : 179 кал/моль (Габер [5]), 1944 (Мэрфи [6]); и 990 кал/моль (Тейлор и Крист [7]).

Данные для других реакций такого же типа приведены в табл. 4. В первую очередь в этой таблице приведены теоретическое значение a и опытное значение c , полученные по измерениям равновесия между 83 и 670° К. Указанные в таблице значения b , равные нулю, означают, что в этих случаях b невозможно рассчитать из-за недостатка экспериментальных данных. Так,

Таблица 3

Некоторые константы молекул иодистого водорода, водорода и иода

Молекула	ν	σ	$I \times 10^{40}$, е.с.м ²	$v \times 10^{-12}$, сек ⁻¹
HJ	1	1	4,284	69,24
H ₂	1	2	0,4544	132,4
J ₂	1	2	741,6	6,4235

например, данные для BrJ рассчитывались по результатам опытов, проведенных при 577,8 и 1495° K без каких-либо промежуточных значений. Величина 0,5 для b была принята на основе того, что почти во всей области измерений колебательная теплоемкость молекулы галогена близка к классиче-

Таблица 4

Экспериментальные константы равновесия газовых реакций типа $2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$

$$K = ([A_2][B_2]/[AB]^2) \quad \lg K = a + b \lg T - c/T$$

Реакция	a	b	c	ΔE_0 кал/моль	Литературная ссылка
$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$	-0,627	0	-34,3	-157	8
$2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$	-2,16	0,44*	9586	43 860	9
$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$	-2,835	0,50	5187	23 730	10
	-2,768	0,6415	5119	23 420	
$2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$	-2,450	0,45	508,3	2 325	11
$2HCN \rightleftharpoons H_2 + (CN)_2$	-2,24	0	2348	10 740	12
$2BrJ \rightleftharpoons Br_2 + J_2$	0,1075	0	805	3 683	13
$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$	-1,63	0	-9452	-43 240	14

* Это значение b , вероятно, завышено, так как ΔE при 295° K равно $43\,780 \pm 40$ кал [91].

скому значению R , в то время как для других молекул она близка к квантовому значению, равному нулю. Вторая серия данных для бромистого водорода была получена следующим путем. Найденное Боденштейном и Гейгером из измерений электродвижущих сил значение K , равное $1,05 \cdot 10^{10}$ при 298,16° K, было сопоставлено с величинами K , полученными Фалькенштейном путем химического анализа и равными $6,37 \cdot 10^{-6}$ и $2,92 \cdot 10^{-5}$ соответственно при 1296,7 и 1495,2° K. Это позволяет установить, что ΔE при 797° K равно 24 420 кал, а при 897° K — 24 580 кал. Линейная экстраполяция к 298° K дает $\Delta E = 23\,620$ кал, что хорошо согласуется со значением 23 800 кал, полученным Томсоном калориметрическим методом. Небольшое исправление ΔC_V , проведенное Фалькенштейном путем введения поправки на диссоциацию молекул брома, приводит к указанному в таблице значению b . Этот пример показывает, какие трудности связаны с определением ΔC_V , а следовательно, и ΔE_0 только по константам равновесия, как бы ни была широка область температур, для которой эти константы известны.

Уравнение (10) можно записать в следующем виде:

$$\ln K = \sum \ln (g_i m_i^{3/2} I_i / \sigma_i) - \sum \ln (1 - e^{-h\nu_i/kT}) - \frac{\Delta E_0}{RT}. \quad (11)$$

При суммировании величины, относящиеся к продуктам реакции, обычно считаются положительными. Как легко видеть, при некоторых условиях это уравнение можно представить в следующей упрощенной и приближенной форме:

$$\lg K = \text{const} + b \lg T - \Delta E_0 / 2,303RT. \quad (12)$$

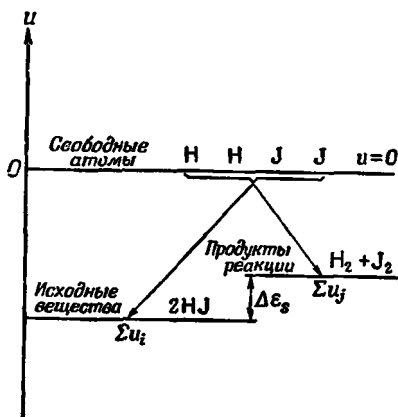
Однако в приведенной форме уравнение (10) является слишком приближенным, так как оно основано на предположении, что во внутренних суммах по состояниям следует учитывать только классическое вращательное и только гармонические колебательные движения.

В точном статистическом выражении для K необходимо использовать более точные формы вращательной суммы по состояниям, а в колебательной состав-

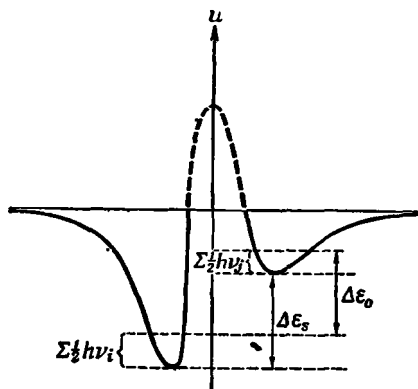
ляющей оно должно содержать не идеализированные кванты $h\nu$ гармонического осциллятора, а реальные частоты колебаний молекул, определяемые из спектроскопических данных. Более точные расчеты этого равновесия провели Джиок и Оверстрит [15], которые установили полное соответствие между опытными и теоретическими данными при условии, если ΔE_0 для реакции образования хлористого водорода принять равным 43 968 кал. Столь же удовлетворительное согласие опытных и теоретических данных для бромистого водорода получили Гордон и Барнес [16], которые приняли ΔE_0 равным 23 980 кал. Здесь, как и в случае рассмотренных в гл. X точных и приближенных расчетов энтропии, разница между ними незначительна, и можно считать, что рассчитанные по уравнению (10) данные согласуются с опытными.

ОБЩИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ

Величины потенциальной энергии u , которые входят в суммы по состояниям для различных молекул, должны, очевидно, относиться к одному энергетическому уровню. Для систем рассматриваемого здесь типа в качестве такого общего уровня естественно выбрать уровень нулевой потенциальной энергии всех атомов, когда они находятся в покое и удалены друг от друга на бесконечно большое расстояние. Два атома водорода и два атома иода при этих



Р и с. 1. Схема расчета изменения потенциальной энергии при химической реакции.



Р и с. 2. Схема изменения энергии при химической реакции.

условиях могут перейти в состояние с меньшей потенциальной энергией, образуя или две молекулы иодистого водорода, или по одной молекуле водорода и иода (рис. 1). Разность энергетических уровней равна изменению потенциальной энергии при превращении двух неподвижных молекул HJ в неподвижные молекулы водорода и иода. В более общем виде можно записать

$$\Delta \epsilon_s = \Sigma u_j - \Sigma u_i. \quad (13)$$

Известно, однако, что даже при абсолютном нуле температуры атомы в молекуле не находятся в покое. Из схемы, приведенной на рис. 2, можно видеть, что при абсолютном нуле максимальное наблюдаемое изменение энергии, сопровождающее реакцию, будет связано со статическим изменением потенциальной энергии соотношением

$$\Delta \epsilon_0 + \Sigma (1/2) h\nu_i = \Delta \epsilon_s + \Sigma (1/2) h\nu_j.$$

Следовательно,

$$\Delta \epsilon_0 = \Sigma \left(u_j + \frac{1}{2} h\nu_j \right) - \Sigma \left(u_i + \frac{1}{2} h\nu_i \right) = \Sigma \epsilon_{0,j} - \Sigma \epsilon_{0,i}, \quad (14)$$

где ϵ_0 — энергия молекулы при абсолютном нуле температур, включающая ее нулевую колебательную энергию.

Возвращаясь к выражению для суммы по состояниям двухатомной молекулы, видим, что

$$\begin{aligned} f &= f_{\text{пост}} f_{\text{вращ}} f_{\text{колеб}} f_{\text{эл}} e^{-u/kT} = \\ &= f_{\text{пост}} f_{\text{вращ}} f_{\text{эл}} e^{-(1/2) hv/kT} (1 - e^{-hv/kT})^{-1} e^{-u/kT} = \\ &= f_{\text{пост}} f_{\text{вращ}} f_{\text{эл}} (1 - e^{-hv/kT})^{-1} e^{-\epsilon_0/kT}. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, используя эффективную колебательную сумму по состояниям $(1 - e^{-hv/kT})^{-1}$ вместо полной колебательной суммы по состояниям $2 \text{sh}(hv/2kT)$, можно легко получить необходимое выражение для констант равновесия через $\Delta\epsilon_0$.

В гл. X показано, что если D — энергия, требующаяся для диссоциации находящейся на низшем колебательном уровне двухатомной молекулы на свободные атомы, то

$$-u = D + (1/2) hv. \quad (X,54)$$

Объединяя это выражение с уравнением (14), можно заметить, что изменение энергии при реакции между двухатомными молекулами в принципе можно найти из спектроскопических данных, так как

$$\Delta\epsilon_0 = \sum D_i - \sum D_j. \quad (16)$$

Однако лишь в редких случаях спектроскопия дает точные значения энергии диссоциации для всех типов частиц, имеющих в системе. Так, например, для реакции разложения иодистого водорода существуют точные значения D для молекулы иода; теория позволяет с той же точностью рассчитать величину D для молекулы водорода. Однако для того, чтобы из спектров поглощения определить энергию диссоциации иодистого водорода, приходится прибегать к значительной экстраполяции.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ ПО МЕТОДУ СТАНДАРТНЫХ СОСТОЯНИЙ

Определение константы равновесия непосредственно через величины q производится по общему уравнению (9). В случае сложных молекул, когда статистическая механика не позволяет найти точное выражение для q , удобно ввести представление о химическом потенциале μ_i^0 , связанном с q_i следующим уравнением:

$$\mu_i^0 = -kT \ln q_i. \quad (17)$$

В сочетании с уравнением (6) найдем, что

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i. \quad (18)$$

Полученное уравнение позволяет выяснить смысл μ_i^0 . Это — химический потенциал молекулы типа i при температуре T и концентрации, равной единице ($n_i = 1$). Как было показано, для идеальных газов эта величина зависит только от температуры. Применяя общее уравнение гомогенного равновесия [уравнение (77) гл. VI], получим

$$\frac{n_L^l}{n_B^b n_C^c} = K_n = e^{(b\mu_B^0 + c\mu_C^0 - l\mu_L^0)/kT} = e^{-\Delta\mu^0/kT}$$

или в логарифмической форме

$$\Delta\mu^0 = -kT \ln K_n. \quad (19)$$

Переходя к мольным обозначениям концентраций, получим уравнение

$$\Delta A^0 = -RT \ln K_n, \quad (20)$$

где ΔA^0 — алгебраическая сумма парциальных мольных свободных энергий. К обеим сторонам этого уравнения можно применить уравнение Гиббса — Гельмгольца. В результате получится соотношение

$$\Delta E^0 = \Delta A^0 - T \frac{d(\Delta A^0)}{dT} = RT^2 \frac{d \ln K_n}{dT} = -R \frac{d \ln K_n}{d(1/T)}. \quad (21)$$

Можно использовать также уравнение (26) гл. VI и получить

$$\Delta A^0 = \Delta E^0 - T\Delta S^0, \quad (22)$$

где знак Δ обозначает увеличение соответствующих величин при реакции, протекающей при постоянных температуре и объеме. Необходимо отметить, что исследование реакции может производиться не обязательно при постоянном объеме. K_n не зависит от общего объема, и равновесие с тем же успехом можно изучать в некоторой области температур при постоянном давлении.

Исключая ΔA^0 из уравнений (20) и (22), найдем

$$\ln K_n = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta E^0}{RT},$$

или

$$K_n = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta E^0/RT}. \quad (23)$$

Не надо судить по форме этого уравнения и думать, что K_n является безразмерной величиной. Энтропийный член каждого типа молекул содержит произведение двух величин, первая из которых имеет ту же размерность, что и R , а вторая представляет собой логарифм концентрации. Следовательно, если во время реакции в системе меняется общее число частиц, то K_n имеет размерность концентрации, возведенной в степень, равную алгебраической сумме стехиометрических коэффициентов*.

Как указывалось в гл. VI, энтропию чистого вещества можно определить из термохимических данных. Кроме того, ΔE^0 — это мольная теплота q_v , которая поглощается, когда реакция идет слева направо. Таким образом значение K_n можно полностью определить из термохимических данных. Для химии это наиболее ценное следствие законов термодинамики.

Таблица 5

Изменения стандартных энтропий при реакциях разложения галогеноводородов

x	$S_{298,1}^0(\text{H}_2) + S_{298,1}^0(\text{X}_2) - 2S_{298,1}^0(\text{HX}) = \Delta S_{298,1}^0$
Cl	$31,23 + 53,31 - 2 \times (44,64) = -4,74$
Br	$31,23 + 58,68 - 2 \times (47,48) = -5,07$
J	$31,23 + 62,29 - 2 \times (49,36) = -5,20$

* Размерность K_n в уравнении (23) связана с выбором стандартного состояния. Например, по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta F = RT \ln \frac{\prod v_i c_i}{K_c},$$

где $\prod v_i c_i$ имеет вид и размерность K_c . При стандартных условиях $\prod v_i e_i = 1$ (размерность K_c). Следовательно, $K_c = 1$ (размерность K_c) $\cdot e^{-\Delta F^0/RT}$. — Прим. перев.

Для иллюстрации полезности уравнения (23) применим его к разложению в газовой фазе трех галогеноводородов, для которых Боденштейн с сотрудниками измерили константы равновесия при комнатной температуре. Измерения производились по методу электродвижущих сил, который описан в гл. XXI. Используя данные, приведенные в гл. X, получим величины изменения стандартных энтропий, приведенные в табл. 5. Концентрация газа в стандартном состоянии равна $1/22,41$ моль/л, т. е. мольной концентрации при давлении в 1 атм.

Для первых двух реакций константу равновесия K_n можно рассчитать, используя термодимические данные, полученные Томсоном и Берто. Однако изменение внутренней энергии известно только приблизительно. Так как небольшие ошибки в величине ΔE_0 приводят к значительному изменению K_n , то имеет смысл сравнить экспериментальные значения ΔE^0 со значениями, рассчитанными по уравнению (23), т. е.

$$\Delta E_{\text{расч}}^0 = T(\Delta S^0 - R \ln K_n). \quad (23)$$

Соответствующие результаты приведены в табл. 6. Рассчитанное значение ΔE^0 в каждом случае не только согласуется с опытной калориметрической величиной, но даже, вероятно, надежнее ее и надежнее значения, рассчитанного по уравнению (21).

Таблица 6

Сравнения рассчитанных и опытных значений изменения внутренней энергии при реакциях разложения галогеноводородов

Реакция	$K_{298,1}^0$	$\Delta S_{298,1}^0$	$\Delta E_{298,1}^0$ (рассчитанные значения)	ΔE^0 (опытные данные)
$2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	$5,50 \cdot 10^{-23}$	-4,74	43 960	44 000 (комнатная температура)
$2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$	$1,05 \cdot 10^{-19}$	-5,07	24 380	$24\,200 \pm 400$ (комнатная температура)
$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	$5,01 \cdot 10^{-4}$	-5,20	2 950	2940 (300—800° K)

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ ПРИ УСЛОВИИ
ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ЧЕРЕЗ ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ**

Применяя вновь молекулярную сумму по состояниям

$$f_i = \frac{q_i V e}{N_i} = \frac{q_i e}{n_i} \quad (3)$$

и закон идеальных газов $p_i = N_i kT / V = n_i kT$, получим

$$f_i = \frac{q_i kT e}{P_i}$$

Кроме того, по закону Дальтона

$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N},$$

где P — общее давление в системе, а N — общее число молекул. Следовательно,

$$f_i = \frac{q_i kT e N}{P N_i}$$

Большая сумма по состояниям для системы будет иметь вид

$$F = f_i^{N_i} f_j^{N_j} \dots = \left(\frac{q_i k T e N}{P N_i} \right)^{N_i} \left(\frac{q_j k T e N}{P N_j} \right)^{N_j} \dots$$

Свободная энергия Гельмгольца системы равна

$$A = -kT \ln F = -kT \Sigma \left[N_i \ln \left(\frac{q_i k T N}{P} \right) + N_i - N_i \ln N_i \right].$$

Свободная энергия Гиббса

$$G = A + PV = A + NkT = A + kT \Sigma N_i.$$

Из этих двух выражений находим

$$G = -kT \Sigma \left[N_i \ln \left(\frac{q_i k T N}{P N_i} \right) \right].$$

Для химического потенциала можно написать

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dN_i} \right)_{T, P, N_j} = -kT \left[\ln \left(\frac{q_i k T N}{P N_i} \right) - \frac{N_i}{N_i} \right] - kT \frac{\Sigma N_i}{N}.$$

Последний член в этом уравнении появляется вследствие того, что в выражение для N входит N_i . Следовательно,

$$\mu_i = -kT \ln \left(\frac{q_i k T N}{P N_i} \right) = -kT \ln \left(\frac{q_i k T}{P_i} \right). \quad (24)$$

Применяя общее условие гомогенного равновесия [уравнение (77) гл. VI] к реакции в газе, идущей по уравнению (8), находим

$$\frac{P_L^l}{P_B^b P_C^c} = \frac{q_L^l}{q_B^b q_C^c} (kT)^{l-b-c} = K_p. \quad (25)$$

Как уже было показано, q зависит от температуры, но не зависит от объема или давления. Следовательно, K_p — константа равновесия, выраженная через парциальные давления, должна также зависеть от T и не зависеть от давления или объема системы.

Чтобы применить уравнение (24) к сложным системам, удобно ввести следующее определение потенциала μ^0 :

$$\mu_i^0 = -kT \ln (q_i k T).$$

Тогда

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln P_i. \quad (26)$$

Здесь μ_i^0 — химический потенциал молекулы типа i при температуре T и давлении, равном единице.

Это значение μ_i^0 на $kT \ln (kT)$ меньше μ_i^0 , определяемого уравнением (17). Отсюда следует, что

$$K_p = \frac{P_L^l}{P_B^b P_C^c} = e^{-\Delta\mu^0/kT},$$

или

$$\Delta\mu^0 = -kT \ln K_p. \quad (27)$$

Применяя уравнение Гиббса — Гельмгольца, легко установить, что $\Delta\mu^0$ и K_p не зависят от давления, хотя $\Delta\mu^0$ относится к потенциалам при давлении, равном единице, а K_p выражена через парциальные давления.

Таким образом, получим

$$kT^2 \frac{d \ln (\Pi q_i)}{dT} + (l - b - c) kT = kT^2 \left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right).$$

Переходя к мольным величинам и применяя уравнение (21), находим

$$\Delta E^0 + (l - b - c) RT = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Поскольку рассматриваются идеальные газы, то

$$(l - b - c) RT = \Delta(PV)$$

и, согласно определению,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV).$$

Таким образом,

$$\Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = -R \frac{d \ln K_p}{d(1/T)}. \quad (28)$$

Этот результат аналогичен уравнению (21); он указывает на то, что если откладывать $\ln K_p$ как функцию $1/T$, можно найти изменение теплосодержания, т. е. тепловой эффект реакции при постоянном давлении. Уравнение (27) для мольных величин имеет вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

И так как, согласно уравнению (26) гл. VI,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (29)$$

для любой данной температуры

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT},$$

или

$$K_p = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT}. \quad (30)$$

Так как в большинстве случаев энтропии измеряются при постоянном давлении, то это выражение для константы равновесия используется чаще, чем уравнение (23).

Ниже будет рассмотрено применение этого термодинамического уравнения к разложению газообразного пятихлористого фосфора, а также использование статистического уравнения (25) для описания диссоциации молекул галогенов на атомы в газовой фазе.

РАВНОВЕСИЕ ТИПА $BC \rightleftharpoons B + C$

Хорошим примером равновесия этого типа является равновесие, которое устанавливается в гомогенной газовой фазе между пятихлористым фосфором и продуктами его разложения. Такими продуктами при температуре около 500°K являются треххлористый фосфор и молекулярный хлор. Среди многочисленных исследователей этой реакции Холланд [17] охватил наиболее широкую область изменения условий, однако в опубликованной им работе содержится ряд ошибок, которые не были им исправлены. Его результаты были пересчитаны Вартенбергом и опубликованы Нернстом [18], который дал неточную формулировку своей тепловой теоремы, в то время распространенную, но давно уже оставленную. Поэтому пересмотрим данные Холланда еще раз.

Пусть газообразная система содержит ν грамм-молей PCl_5 , из которых некоторая доля α диссоциировала



Таким образом, общее число грамм-молей в системе будет равно $\nu(1 + \alpha)$. Если каждый из компонентов подчиняется законам идеальных газов, то

$$PV = \nu(1 + \alpha)RT, \quad (31)$$

где P — давление в системе, V — ее объем, T — абсолютная температура. Обозначим через V^0 рассчитанный объем, который занимала бы система при тех же давлении и температуре при условии, что диссоциации не происходит. Тогда

$$PV^0 = \nu RT$$

и, следовательно,

$$V/V^0 = 1 + \alpha.$$

Но при постоянных температуре и давлении объем системы, содержащий данную массу газа, обратно пропорционален плотности ρ . Поэтому $\rho^0/\rho = 1 + \alpha$, или

$$\alpha = (\rho^0/\rho) - 1. \quad (32)$$

Таким образом, степень диссоциации можно найти, измерив действительную плотность ρ и рассчитав плотность ρ^0 , которую система имела бы при тех же давлении и температуре, но без диссоциации. Этот метод находит широкое применение.

Обозначим теперь через P^0 давление, которое существовало бы в системе, если бы не было диссоциации. Тогда

$$P^0V = \nu RT.$$

Сравнивая это соотношение с уравнением (31), получим

$$P/P^0 = 1 + \alpha,$$

или

$$\alpha = (P/P^0) - 1. \quad (32a)$$

Таким образом, степень диссоциации можно найти, измерив фактическое давление в системе P и сравнив его с рассчитанным давлением P^0 , которое система имела бы при тех же самых объеме и температуре, но при отсутствии диссоциации. Этот метод использовал Холланд. Он заполнял реакционный сосуд известного объема разложившимся при высокой температуре пятихлористым фосфором, затем закрывал сосуд и измерял при различных более низких температурах равновесные давления. Общее количество вещества в сосуде определялось анализом.

Константа равновесия выражается в данном случае через парциальные давления следующим образом:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}.$$

Согласно закону Дальтона, в смеси идеальных газов отношение парциального давления данного компонента к общему давлению равно отношению числа молей этого компонента к общему числу молей. Следовательно, при условии, что система в исходном состоянии представляет собой чистый пятихлори-

стый фосфор без добавки других газов, справедливо соотношение

$$P_{Cl_2} = P_{PCl_3} = P \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right); \quad P_{PCl_5} = P \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)$$

и

$$K_p = P \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad (33)$$

Это квадратное уравнение имеет один действительный корень

$$\alpha = \left(\frac{K_p}{K_p + P} \right)^{1/2} \quad (34)$$

Заметим, что при давлении, равном нулю, α равно единице, т. е. молекулы диссоциированы полностью. С другой стороны, при высоком давлении степень диссоциации α может стать крайне малой. Здесь наблюдается полная аналогия с законом разведения Оствальда (гл. XVIII).

Уравнение (34) является также количественным выражением общего принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье, согласно которому внешние воздействия, подобные температуре или давлению, смещают равновесие в том направлении, при котором величина этих воздействий уменьшается.

В табл. 7 приведены общие давления в системе, степени диссоциации и константы равновесия при различных температурах по данным Холланда. Отложив на графике $\lg K$ как функцию $1/T$, можно найти, что для этой области температур $\Delta H = 21\ 850 \pm 750$ кал/моль. Точность этих результатов недостаточна для определения зависимости ΔH от температуры. В табл. 8 приведены расчетные данные для этой и некоторых других реакций рассмотренного типа.

Таблица 8

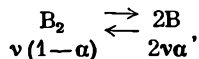
Значения $\ln K (атм) = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT)$ для некоторых реакций типа $BC \rightleftharpoons B+C$

Реакция	ΔS^0 , кал/моль·град	ΔH , кал/моль	T, °K
$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$	42,46	$21\ 850 \pm 750$	439- 631
$SbCl_5 \rightleftharpoons SbCl_3 + Cl_2$	31,37	16 330	392 539
$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$	31,0	11 150	383-411

РАВНОВЕСИЕ ТИПА $B_2 \rightleftharpoons 2B$

К этому хорошо исследованному типу равновесий в газообразных системах относятся реакции диссоциации молекул галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2 и щелоч-

ных металлов Li_2 , Na_2 , K_2 на атомы, а также некоторые более сложные реакции, такие, как $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ и $(\text{RCOOH})_2 \rightleftharpoons 2\text{RCOOH}$, встречающиеся в неорганической и органической химии. Как и в предыдущем разделе, рассмотрим систему с объемом V , общим давлением P и температурой T , в которой степень диссоциации молекул равна α . Если система в целом содержит ν грамм-молей исследуемого соединения, то число молей каждого вещества при равновесии равно



а общее число молей в системе составляет $\nu(1+\alpha)$. Парциальные давления равны

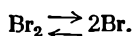
$$p_{\text{B}_2} = P \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right); \quad p_{\text{B}} = P \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right).$$

Константа равновесия, выраженная через парциальные давления, примет следующий вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{B}}^2}{p_{\text{B}_2}} = P \left(\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \right). \quad (35)$$

Степень диссоциации можно найти путем сравнения наблюдаемой на опыте плотности или давления с их предполагаемыми значениями для того же числа грамм-молей и тех же условий, но без диссоциации [уравнения (32) и (32a)]. На практике используются оба эти метода.

Боденштейн и Крамер [19] исследовали при температурах между 1075,7 и 1557,3° К диссоциацию молекул брома на атомы:



Известное количество брома помещалось в эвакуированный кварцевый сосуд и измерялось суммарное давление. Температура измерялась платинородиевой термопарой, откалиброванной по стандартному азотному термометру. Константа равновесия

$$K_p = p_{\text{Br}}^2 / p_{\text{Br}_2}$$

была определена для различных температур и представлена в виде двух уравнений, одно из которых имеет вид

$$\lg K_p (\text{атм}) = 0,548 + 1,75 \lg T - 4,09 \cdot 10^{-4} T + 4,276 \cdot 10^{-8} T^2 - \frac{10\,100}{T}. \quad (36)$$

Это уравнение было подобрано с использованием неполных данных по теплоемкости. Коэффициент 1,75 при $\lg T$ введен согласно ранней формулировке тепловой теоремы Нернста. Те же данные хорошо соответствуют и более простому уравнению:

$$\lg K_p (\text{атм}) = 3,861 + 0,5 \lg T - 9879/T \quad (37)$$

Воль и Кадов [20] для константы равновесия реакции диссоциации молекул хлора ($K_p = p_{\text{Cl}}^2 / p_{\text{Cl}_2}$) нашли уравнение

$$\lg K_p (\text{атм}) = 4,090 + 0,535 \lg T - 12\,600/T. \quad (38)$$

Данные Боденштейна и Штарка для реакции $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}$ [21] можно выразить уравнением

$$\lg K_p (\text{атм}) = 3,815 + 0,5 \lg T - 7823/T. \quad (39)$$

Применяя к этим эмпирическим отношениям уравнение изохоры Вант-Гоффа в форме уравнения (28), можно легко найти изменение теплосодер-

жания ΔH_0^0 или общей энергии ΔE_0^0 при абсолютном нуле. Для этого следует умножить на $2,303R$ коэффициент при $1/T$. Полученные таким образом значения сравниваются в табл. 9 со значениями, полученными из данных по спектрам поглощения. Хорошее согласие между этими величинами говорит о том, что в данном случае экстраполяция равновесных данных к абсолютному нулю и экстраполяция линий спектров поглощения к пределу их сходимости ведут к одинаково хорошему результату. Редко когда это удается сделать столь успешно.

Таблица 9

Значения энергии диссоциации молекул галогенов
(*кал/моль*), определенные по двум независимым методам

Реакция	ΔE_0^0 (по константам равновесия)	ΔE_0^0 (по спектроскопическим данным)
$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons$	57 650	57 030
$\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$	45 180	45 196
$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$	35 785	35 550

Применим теперь уравнение (25) к реакции диссоциации иода в газобразном состоянии. Так как значение $l-b-c$ равно для этой реакции единице, то константа равновесия примет вид

$$K_p = \frac{p_J^2}{p_{\text{I}_2}} = \frac{q_J^2 kT}{q_{\text{I}_2}} \quad (40)$$

Подставляя сюда выражение для q , приведенное в гл. IX и X, получим

$$K_p = \frac{kT [g_J (2\pi m_J kT)^{3/2} / h^3]^2}{g_{\text{I}_2} [(2\pi m_{\text{I}_2} kT)^{3/2} / h^3] (8\pi^2 I kT / \sigma h^2) (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}} e^{-D/kT} \quad (41)$$

Здесь D — энергия диссоциации молекулы иода на ее нижнем колебательном уровне на атомы, находящиеся в их низших электронных состояниях. Число симметрии для молекулы иода равно 2, а масса молекулы равна удвоенной массе атома. Следовательно,

$$K_p = \frac{g_J^2}{g_{\text{I}_2}} \frac{(\pi m_J kT)^{3/2}}{4\pi^2 I h} (1 - e^{-h\nu/kT}) e^{-D/kT} \quad (42)$$

Основное состояние молекулы — синглет, поэтому $g_{\text{I}_2} = 1$. Валентным электроном в атоме иода является, как известно, p -электрон, поэтому квантовое число $l = 1$ и основное состояние атома — дублет. Чтобы ввести внутреннее квантовое число электрона j , необходимо векторно сложить побочное квантовое число l со спиновым квантовым числом s :

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

Так как $l = 1$, а s равно $+1/2$ или $-1/2$, получим

$$j_1 = 3/2 \text{ и } j_2 = 1/2.$$

Статистический вес основного состояния равен

$$g = \Sigma (2j + 1) = (2j_1 + 1) + (2j_2 + 1) e^{-h\nu_0/kT},$$

где $h\nu_0$ — разность энергии в двух состояниях. В случае иода эта разность

столь велика, что второе слагаемое можно не принимать в расчет, и тогда $g_J = 4$. Следовательно,

$$K_p (\text{дин/см}^2) = \frac{4 (\pi m_J k T)^{3/2}}{\pi^2 I h} (1 - e^{-h\nu/hT}) e^{-D/hT}. \quad (43)$$

Из спектроскопических данных известно, что $I = 742,6 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, $\nu = 6,4058 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ и $D = 1,544 \text{ эв} = 35\,550 \text{ кал/моль}$. Таким образом, константу равновесия можно вычислить по одним только спектроскопическим данным. В табл. 10 величины, рассчитанные таким путем Гибсоном

Таблица 10

Константы равновесия K_p (ат.м) диссоциации молекул
иода на атомы в газовой фазе

$t, ^\circ\text{C}$	K_p [вычислено по уравнению (39)]	K_p (найденно Штарком и Боденштейном)	K_p [рассчитано Гибсоном и Гейтлером по уравнению (43)]
800	0,0110	0,0114	0,0113
900	0,0480	0,0474	0,0479
1000	0,167	0,165	0,165
1100	0,486	0,492	0,494
1200	1,228	1,23	1,22

и Гейтлером [22], сравниваются с величинами, определенными экспериментально Боденштейном и Штарком [21]. Согласие данных настолько хорошее, что трудно ожидать лучшего.

Необходимо отметить, что этот расчет, примененный затем для многих других систем подобного типа, был проведен на первом этапе развития квантовой теории, когда не было абсолютной уверенности в значениях статистических весов свободных атомов. Метод можно рассматривать как критическую проверку статистической теории. А именно, если в уравнении (41) подставить экспериментальные значения K_p , D , ν и I и решить уравнение относительно g_J , то можно найти, как и следовало ожидать, что $g_J = 4$.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

До появления квантовой теории зависимость теплоемкости газов от температуры выражалась и очень часто выражается сейчас в виде эмпирических степенных рядов T :

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (X,80)$$

В этом случае изменение теплоемкости, сопровождающее химическую реакцию в газовой фазе, можно записать в виде

$$\Delta C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots,$$

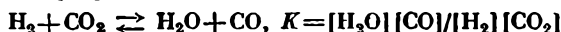
где α , β , \dots — алгебраические суммы величин a , b , \dots , причем для продуктов реакции эти величины считаются положительными. Изменение теплосодержания для той же реакции, проходящей при температуре T , можно найти путем интегрирования:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_0 + \alpha T + \frac{1}{2} \beta T^2 + \frac{1}{3} \gamma T^3 + \dots \quad (44)$$

Сочетание с уравнением (28) позволяет получить соотношение

$$\begin{aligned} R \ln K_p &= \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT = \\ &= \int \frac{\Delta H_0^0}{T^2} dT + \int \frac{\alpha}{T} dT + \int \frac{\beta}{2} dT + \int \frac{\gamma}{3} T dT + \dots = \\ &= -\frac{\Delta H_0^0}{T} + \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\gamma}{6} T^2 + \dots + RJ, \end{aligned} \quad (45)$$

где RJ — константа интегрирования. Многие стандартные результаты выражались в этой форме. Ограничимся рассмотрением двух примеров реакций, изученных Габером [23]. Для реакции



он получил следующее выражение для K :

$$\lg K = 0,02858 + 0,979 \lg T - 1,082 \cdot 10^{-3}T + 1,734 \cdot 10^{-7}T^2 - 2170/T.$$

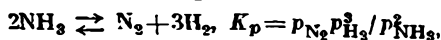
Сравнивая это уравнение с уравнением (45), легко заметить, что ΔH_0^0 равно 9926 кал/моль, а $J = 0,0658$. В качестве второго примера рассмотрим синтез аммиака, протекающий согласно уравнению



Для этой реакции

$$\lg K_p' (\text{атм}) = 2,8484 - 2,806 \lg T + 9,32 \cdot 10^{-5}T + 1,45 \cdot 10^{-7}T^2 + 2098/T.$$

Следовательно, если бы уравнение реакции имело вид



то можно было бы написать

$$\lg K_p (\text{атм}) = -5,6988 + 5,6122 \lg T - 1,924 \cdot 10^{-4}T - 2,90 \cdot 10^{-7}T^2 - 4196/T,$$

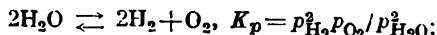
так как $K_p = 1/(K_p')^2$.

Таким образом, изменение теплосодержания или внутренней энергии при разложении двух молей газообразного аммиака при абсолютном нуле равно 19 200 кал. Если использовать для этих трех газов уравнения состояния реальных газов, то получается величина 18 320 кал [24].

Умножив правую и левую стороны уравнения (45) на $-T$, получим другое выражение, которое часто используется для определения изменения константы равновесия с температурой:

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 - \alpha T \ln T - \frac{1}{2} \beta T^2 - \frac{1}{6} \gamma T^3 - \dots - RJT. \quad (46)$$

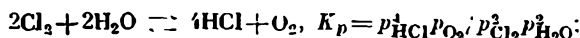
Два следующих примера взяты из обзора Рэндала [25]. Если выразить, как обычно принято, энергию в калориях, то



$$\begin{aligned} \Delta G^0 = -RT \ln K_p (\text{атм}) &= 114\,820 - 1,88T \ln T - 3,30 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &+ 7,4 \cdot 10^{-7}T^3 - 7,84T. \end{aligned}$$

По другим данным [26], значение ΔE_0^0 равно 114 240 кал, т. е. оно на 580 кал ниже.

Второй пример:



$$\begin{aligned} \Delta G^0 = -RT \ln K_p (\text{атм}) &= 27\,340 - 0,08T \ln T - 3,4 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &+ 7,4 \cdot 10^{-7}T^3 - 29,08T. \end{aligned}$$

**СВЯЗЬ МЕЖДУ СТАНДАРТНЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ ЭНТРОПИИ
ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В ГАЗЕ И КОНСТАНТОЙ ИНТЕГРИРОВАНИЯ
В УРАВНЕНИИ ИЗОХОРЫ ВАНТ-ГОФФА**

Не вводя каких-либо особых выражений для температурной зависимости C_p , уравнение изохоры можно записать в общем виде

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (28)$$

Согласно закону Кирхгофа

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) dT,$$

получим

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0^0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) dT.$$

Из этого выражения путем интегрирования можно найти, что

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta H_0^0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) dT + J = \\ &= -\frac{\Delta H_0^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) dT + \frac{1}{R} \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) d \ln T + J = \\ &= -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) d \ln T + J. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = \Delta H^0 - T \int_0^T \Delta C_p^0(\text{газ}) d \ln T - RTJ.$$

Но в то же время

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (29)$$

Отсюда стандартное изменение энтропии при реакции в газовой фазе равно

$$\Delta S^0(\text{газ}) = \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) d \ln T + RJ.$$

Для любого чистого вещества в данной фазе

$$S = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T,$$

где S_0 — энтропия при абсолютном нуле. Для рассматриваемой системы газов это дает

$$\Delta S^0(\text{газ}) = \Delta S_0^0(\text{газ}) + \int_0^T \Delta C_p(\text{газ}) d \ln T.$$

Следовательно,

$$\Delta S_0^{\circ}(\text{газ}) = RJ. \quad (47)$$

Это соотношение и требовалось найти.

Вспомним далее, что для каждого чистого вещества

$$S^{\circ}(\text{газ}) = S_0(\text{конд}) + R \left[2,303 \left(j_P + \frac{5}{2} \lg T \right) + \frac{5}{2} \right], \quad (\text{VI}, 62)$$

где j_P — химическая постоянная. Третье слагаемое в этом уравнении представляет собой прирост мольной энтропии газа при переходе от абсолютного нуля к температуре T . Для отдельного вещества, следовательно,

$$S_0^{\circ}(\text{газ}) = S_0(\text{конд}) + R \left(2,303 j_P + \frac{5}{2} \right),$$

и для системы

$$\Delta S_0^{\circ}(\text{газ}) = \Delta S_0(\text{конд}) + R \Delta \left(2,303 j_P + \frac{5}{2} \right). \quad (48)$$

Нернст, сравнивая значения ΔS_0° , полученные из уравнений (47) и (48), пришел к выводу, что во всех случаях, которые можно было проверить, $\Delta S_0(\text{конд})$ равно нулю, т. е. что изменение энтропии при всех химических реакциях в конденсированной фазе при абсолютном нуле равно нулю. Планк, как указывалось, пошел дальше и предположил, что энтропия любого простого вещества при абсолютном нуле должна быть равна нулю. Следовательно, соотношение между константой интегрирования уравнения изохоры и химическими постоянными исходных веществ и продуктов реакции имеет вид

$$J = \Delta \left(2,303 j_P + \frac{5}{2} \right). \quad (49)$$

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Рассмотренные до сих пор реакции сопровождались разрывом связей с последующим образованием или без образования новых связей того же типа. При ионизации атомов разрываются полярные связи; при ассоциации молекул с образованием димеров или более высоких полимеров могут образоваться как полярные, так и ковалентные связи. В следующих разделах будут приведены примеры обоих типов равновесия. Будут рассмотрены также очень простые равновесия обмена атома на один из его изотопов и несколько более сложное равновесие, при котором имеет место изменение спина ядер. Наконец, будут сделаны замечания относительно равновесий вида $\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3$, когда одно из участвующих в реакции веществ неустойчиво.

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Когда атомы диссоциируют в гомогенной газовой фазе с образованием положительного иона и электрона, закон действия масс принимает чрезвычайно простую форму [27]. Так, например, для цезия



константа равновесия имеет такой же вид, как и для нейонных равновесий. Согласно уравнению (9),

$$K_n = \frac{[\text{Cs}^+][e^-]}{[\text{Cs}]} = \frac{q_{\text{Cs}^+} q_{e^-}}{q_{\text{Cs}}} e^{-\Delta \epsilon_0 / kT},$$

где $\Delta \epsilon_0$ — разность между энергией свободного иона и электрона, с одной стороны, и энергией атома в основном электронном состоянии — с другой. Она в этом случае непосредственно определяется ионизационным потенциалом V_i (табл. 8 гл. III). Из-за отсутствия колебательных и вращательных степеней свободы в этом случае можно вычислять сумму по состояниям только для поступательного движения. Следовательно,

$$K_n = \frac{g_{Cs^+} g_{e^-} [(2\pi m_{Cs^+} kT)^{3/2}/h^3] [(2\pi m_e kT)^{3/2}/h^3]}{g_{Cs} (2\pi m_{Cs} kT)^{3/2}/h^3} e^{-V_i e/kT}.$$

Статистический вес для атома щелочного металла g_{Cs} равен 2 (табл. 15 гл. V), для иона $g_{Cs^+} = 1$, а благодаря двум ориентациям спина электрона $g_{e^-} = 2$. Так как $m_{Cs} \approx m_{Cs^+}$, то

$$K_n = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} e^{-V_i e/kT}, \quad (50)$$

где m_e — масса, а e — заряд электрона. Для цезия $V_{Cs}^i = 3,88V$;

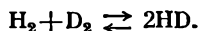
$$\lg K_n = 15,385 + \frac{3}{2} \lg T - \frac{38800}{RT}.$$

Опытная величина константы равновесия $K = 2,21 \cdot 10^8$ при $T = 1177^\circ K$; эта температура хорошо согласуется с $T = 1174^\circ K$, рассчитанной при подстановке такого значения K в уравнение Саха.

Степень ионизации других атомов при обычных температурах, очевидно, много меньше рассмотренной здесь достаточно малой величины. Например, для паров магния $V_{Mg}^i = 7,61V$ и $K_{298,1^\circ} = 1,00 \cdot 10^{-109}$. Концентрация атомов магния, находящихся в равновесии с твердой фазой, согласно данным, приведенным в гл. XV, при этой температуре составляет всего лишь $0,1778$ моль/см³. Следовательно, равновесная концентрация электронов в парах магния при этих условиях равна $[e^-] = \sqrt{K [Mg]} = 1,33 \cdot 10^{-55}$ электрон/см³.

РАВНОВЕСИЕ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Если химический процесс заключается только в обмене одного атома на его изотоп, то с достаточным основанием можно считать, что энергии разрыва и образование связей равны между собой. В этом случае изменение энергии при реакции просто равно алгебраической сумме нулевых энергий исходных и образующихся веществ. Рассмотрим, например, равновесие



Если предположить, что энергия диссоциации отсчитывается от гипотетического нулевого уровня, одинакового для всех молекул, то, согласно уравнению (13), получим

$$\Delta \epsilon_s = \sum u_j - \sum u_i = 0,$$

а из уравнения (14)

$$\Delta \epsilon_0 = \sum \frac{1}{2} h\nu_j - \sum \frac{1}{2} h\nu_i \quad (51)$$

или, переходя к количествам вещества, выраженным в молях,

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} N_0 h (2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2}).$$

Подставляя численные значения частот колебаний из табл. 3 гл. X, найдем $\Delta E_0 = 157$ кал/г-моль. Таким образом, при температурах выше примерно 200°K , когда можно не учитывать влияния ядерного спина, и при температурах ниже приблизительно 1000°K , когда можно не принимать во внимание переходы на высшие колебательные уровни, теоретическое выражение для константы равновесия будет иметь следующий вид:

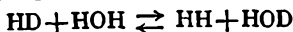
$$K = \frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}_2][\text{D}_2]} = \frac{q_{\text{HD}}^2}{q_{\text{H}_2}q_{\text{D}_2}} e^{-\Delta E_0/RT} = \left(\frac{m_{\text{HD}}^2}{m_{\text{H}_2}m_{\text{D}_2}}\right)^{3/2} \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2}\sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2}\right) \left(\frac{I_{\text{HD}}^2}{I_{\text{H}_2}I_{\text{D}_2}}\right) e^{-\Delta E_0/RT}. \quad (52)$$

Первый член представляет собой отношение поступательных сумм по состояниям, а следующие два — отношение вращательных сумм по состояниям (в их предельной форме) исходных и образующихся веществ. Здесь $\sigma_{\text{H}_2} = 2$, $\sigma_{\text{D}_2} = 2$ и $\sigma_{\text{HD}} = 1$. Используя значения для I из табл. 6 гл. X, получим

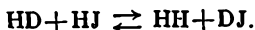
$$K = 4,24e^{-157/RT}.$$

Значения K , рассчитанные по этому уравнению (табл. 11), хорошо согласуются с экспериментальными значениями, которые были получены по данным теплопроводности [28] или масс-спектроскопии [29]. Если бы все межмолекулярные расстояния оставались одинаковыми, то предэкспоненциальный член равнялся бы точно 4.

Из большого числа других изотопных равновесий, которые были исследованы экспериментально [30], приведем следующие:



и



Предположение о том, что энергия диссоциации не зависит от атомного веса изотопа, настолько хорошо обосновано, что расчеты простых равновесий, подобных



могут привести даже к более точным значениям констант равновесия по сравнению с теми значениями, которые можно получить в настоящее время экспериментально [31].

РАВНОВЕСИЯ ПРОЦЕССОВ В СЛУЧАЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ

При протекании химических процессов, заключающихся только в изменении спинов ядер, поступательная и колебательная составляющие общей суммы по состояниям остаются постоянными. Так, например, при реакции между орто- и параводородом

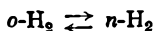


Таблица 11

Опытные и рассчитанные значения константы равновесия для реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ ($K = [\text{HD}]^2/[\text{H}_2][\text{D}_2]$)

Т, °К	К (опытные данные)	К (рассчитанные значения)
83	2,24	2,20
195	2,95	2,88
298	3,28	3,27
670	3,78	3,78

отношение концентраций в равновесном состоянии равно

$$K = \frac{[n\text{-H}_2]}{[o\text{-H}_2]} = f_{\text{пара}}^{\text{вращ}} / f_{\text{орто}}^{\text{вращ}}.$$

Вводя в это уравнение соответствующие статистические веса (гл. VIII) и суммы по состояниям [уравнение (42) гл. VIII], получим

$$K = \frac{(2s+1)s \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J e^{-\varepsilon_J/kT}}{(2s+1)(s+1) \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} p_J e^{-\varepsilon_J/kT}}.$$

У протона момент спина равен половине. Следовательно,

$$K = \frac{1 \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} J(J+1) \exp \left[-\frac{J(J+1)}{8\pi^2 I kT} \right]}{3 \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} J(J+1) \exp \left[-\frac{J(J+1)}{8\pi^2 I kT} \right]} \quad (53)$$

Вообще суммирование должно проводиться почленно. При высокой температуре, когда ε_J/kT мало, суммирование можно заменить интегрированием. В этом случае оба метода дают одинаковую величину, равную половине обычной предельной вращательной суммы по состояниям [уравнение (44) гл. VIII], поэтому уравнение (53) принимает вид

$$K_{T=\infty} = \frac{1}{3}.$$

При абсолютном нуле занят только самый нижний вращательный уровень ($J=0$). Следовательно,

$$K_{T=0} = \infty,$$

т. е. равновесие смещено полностью в сторону параводорода. Необходимо отчетливо представлять себе, что в чистой газовой системе состояние равновесия обычно не достигается (конечно, за исключением тех случаев, когда рассматривается время установления равновесия, сравнимое со временем астрономических эпох). Скорость спонтанного перехода в любом направлении обычно ничтожно мала. Эти соотношения справедливы для истинных состояний равновесия, время достижения которых можно уменьшить с помощью катализаторов. Метод исследования заключается в добавлении катализатора к смеси орто- и параводорода — обычно более богатой последним — до тех пор, пока свойства системы, например теплопроводность, не перестанут изменяться. Эксперименты проводятся с несколькими катализаторами при различных температурах. Этим путем были полностью подтверждены рассчитанные значения K , приведенные в табл. 12. С расхождением меньше 1% найдено, что высокотемпературный предел константы, равный $1/3$, достигается уже при комнатной температуре.

Таблица 12

Рассчитанные константы равновесия для реакции орто-пара превращения водорода

$T, ^\circ K$	$K = \frac{n\text{-H}_2}{o\text{-H}_2}$	$T, ^\circ K$	$K = \frac{n\text{-H}_2}{o\text{-H}_2}$
0	∞	150	0,3994
20	544,8	250	0,3377
25	99,57	273	0,3357
50	3,327	∞	0,3333
100	0,6262		

Равновесие, устанавливающееся между орто- и парадейтерием, совершенно аналогично [33]. Однако для дейтерия спин ядра равен единице ($s=1$). Следовательно, пользуясь приведенными в гл. VIII статистическими весами двухатомных молекул, имеющих одинаковые ядра, получим

$$K = \frac{[n-D_2]}{[o-D_2]} = \frac{q_{\text{пара}}}{q_{\text{орто}}} = \frac{f_{\text{пара}}^{\text{вращ}}}{f_{\text{орто}}^{\text{вращ}}} = \frac{(2s+1)s \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} P_J e^{-\epsilon_J/kT}}{(2s+1)(s+1) \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} P_J e^{-\epsilon_J/kT}} =$$

$$= \frac{1 \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} J(J+1) \exp \left[-\frac{J(J+1)}{8\pi^2 I kT} \right]}{2 \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} J(J+1) \exp \left[-\frac{J(J+1)}{8\pi^2 I kT} \right]} \quad (54)$$

I — теперь, конечно, момент инерции молекулы дейтерия. Он близок к удвоенному значению момента инерции молекулы водорода. Суммирование снова надо проводить почленно. Предельное значение K при высоких температурах теперь оказывается равным $1/2$, и это значение фактически достигается примерно при 200°K . При абсолютном нуле молекулы существуют только в основном вращательном состоянии ($J=0$), поэтому $K_{T=0} = 0$. Следовательно, в случае дейтерия равновесие при $T=0$ всецело сминуто в сторону ортомодификации.

Сравнивая в двух рассмотренных случаях температуры, при которых константа орто-пара равновесия становится равной предельному отношению $s/(s+1)$, можно заметить, что повышение молекулярного веса молекул снижает температуру, при которой K становится простой дробной величиной, не зависящей от температуры. Объяснение этого факта ясно следует из уравнений (53) и (54), так как вращательная энергия обратно пропорциональна приведенной массе молекулы. Следовательно, не является неожиданным, что в случае молекулы иода (*орто*- и *пара*-состояния которой были установлены косвенным путем) температура, при которой достигается предельное значение K , лежит ниже тройной точки. Таким образом, при всех температурах, при которых иод может существовать в газообразном состоянии, константа равновесия орто-пара превращения уже достигает не зависящей от температуры величины $s/(s+1)$. Так как в этом случае $s=5/2$, то K равно $5/7$ при всех доступных температурах.

Как не раз уже отмечалось выше, при химических процессах, протекающих при обычных температурах, ядерные спины не изменяются; следовательно, в обычных химических равновесиях вырождение¹ ядерного спина не играет роли.

НЕКОТОРЫЕ ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

При рассмотрении некоторых вопросов в дальнейшем потребуются статистические выражения для различных равновесий, которые обладают тем общим свойством, что коэффициент l в уравнениях (8) и (9) для них равен единице. За исключением случая, когда $a + b + c + \dots = 1$, который, очевидно, соответствует внутримолекулярным превращениям, к этому типу реакций относятся все реакции ассоциации, при которых молекулы типа А, В, С... соединяются, образуя сложную молекулу АВС. Все эти гипотетические молекулы рассматриваются как не вырожденные ($g=1$) и находящиеся в основном электронном состоянии. Будут рассмотрены равновесия, устанавливающиеся при постоянном общем объеме.

1. Равновесие типа $A \rightleftharpoons X$.

Предположим, что молекула А, приобретая энергию активации ϵ_0 , превращается в молекулу Х. Этот процесс будет процессом изомеризации или процессом активации в зависимости от того, изменится или сохранится первоначальная молекулярная структура А. Чтобы выразить константу равновесия, которая в этом случае безразмерна, необходимо найти только отношение сумм по состояниям двух типов молекул. Вообще все суммы по состояниям, за исключением поступательной, меняются при реакции. При возбуждении только колебательных степеней свободы можно в виде приближения считать все остальные составляющие полной суммы по состояниям для А и Х одинаковыми. Следовательно,

$$K = \frac{n_X}{n_A} = \frac{q_X}{q_A} = \frac{\prod_1^i (1 - e^{-h\nu_i(X)/kT})^{-1}}{\prod_1^i (1 - e^{-h\nu_i(A)/kT})^{-1}} e^{-\epsilon_0/kT}.$$

Приобретенная колебательная энергия обычно ослабляет по крайней мере одну из связей. Обозначим частоту колебаний по этой ослабленной связи в молекуле Х через ν_x . Тогда

$$K = \frac{(1 - e^{-h\nu_x/kT})^{-1} \prod_1^{i-1} (1 - e^{-h\nu_i(X)/kT})^{-1}}{\prod_1^i (1 - e^{-h\nu_i(A)/kT})^{-1}} e^{-\epsilon_0/kT}.$$

Однако для малых значений $h\nu_x/kT$ можно приближенно считать, что $(1 - e^{-h\nu_x/kT})^{-1} = kT/h\nu_x$; тогда константа равновесия принимает вид

$$K = \frac{kT}{h\nu_x} \frac{\prod_1^{i-1} (1 - e^{-h\nu_i(X)/kT})^{-1}}{\prod_1^i (1 - e^{-h\nu_i(A)/kT})^{-1}} e^{-\epsilon_0/kT}.$$

Дальнейшее упрощение этого уравнения возможно, если допустить, что все частоты колебаний в молекуле Х совпадают с соответствующими частотами в исходной молекуле А, за исключением частоты колебаний по ослабленной связи, которая равна ν_x в молекуле Х и ν_a в молекуле А. При этих условиях получается очень простая формула:

$$K = \frac{n_X}{n_A} = \frac{kT}{h\nu_x} (1 - e^{-h\nu_a/kT}) e^{-\epsilon_0/kT}. \quad (55)$$

Наконец, если частота колебаний возбужденной связи достаточно велика, то

$$K = \frac{kT}{h\nu_x} e^{-\epsilon_0/kT}. \quad (56)$$

О допущениях, приводящих к этому уравнению, подробно говорилось, и их не следует забывать.

2. Равновесие типа $A + B \rightleftharpoons AB$

Равновесие, установившееся между свободными атомами типа А и В и стабильной двухатомной молекулой АВ, подчиняется соотношению

$$K = \frac{n_{AB}}{n_A n_B} = \frac{q_{AB}}{q_A q_B} e^{-\varepsilon_0/kT} = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{AB} kT}{h^2} (1 - e^{-h\nu_{AB}/kT})^{-1}}{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2} (2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}} e^{-\varepsilon_0/kT}.$$

При этом считается, что атомы А и В неодинаковы, а колебания молекулы чисто гармонические. Преобразуя это выражение и принимая во внимание, что

$$I_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_{AB}^2 = \mu_{AB} r_{AB}^2,$$

получим

$$K = h r_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi}{kT \mu_{AB}}} (1 - e^{-h\nu_{AB}/kT})^{-1} e^{-\varepsilon_0/kT}.$$

Когда $h\nu \gg kT$, уравнение принимает следующий вид:

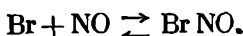
$$K = h r_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi}{kT \mu_{AB}}} e^{-\varepsilon_0/kT},$$

а когда $h\nu \ll kT$,

$$K = \frac{r_{AB}^2}{v_{AB}} \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} e^{-\varepsilon_0/kT}. \quad (57)$$

 3. Равновесие типа $A + BC \rightleftharpoons ABC$

Рассмотрим равновесие, устанавливающееся между свободными атомами А и двухатомными молекулами ВС, с одной стороны, и линейными трехатомными молекулами АВС — с другой. Такое равновесие имеет место, например, при реакции брома с окисью азота



Принимая обычные допущения о гармонических колебаниях и вращении типа жесткого ротатора, получим для константы равновесия следующее выражение:

$$K = \frac{n_{ABC}}{n_A n_{BC}} = \frac{q_{ABC}}{q_A q_{BC}} e^{-\varepsilon_0/kT} = \frac{[2\pi(m_A + m_B + m_C)kT]^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{ABC} kT}{\sigma_{ABC} h^2} \prod_{i=1}^4 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}}{\frac{[2\pi m_A kT]^{3/2} [2\pi(m_B + m_C)kT]^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{BC} kT}{\sigma_{BC} h^2} (1 - e^{-h\nu_{BC}/kT})^{-1}}} e^{-\varepsilon_0/kT}.$$

Это выражение после сокращения и преобразования принимает вид

$$K = \frac{h^3}{(2\pi kT)^{3/2}} \left[\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A (m_B + m_C)} \right]^{3/2} \frac{I_{ABC}}{I_{BC}} \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{ABC}} \frac{\prod_{i=1}^4 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}}{(1 - e^{-h\nu_{BC}/kT})^{-1}} e^{-\varepsilon_0/kT}.$$

Предположим, что из четырех типов колебаний молекулы ABC одно, например валентное симметричное, имеет настолько низкую частоту ν_i , что для нее можно считать $(1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} = kT/h\nu_i$. Из других типов колебаний деформационное с частотой ν_ϕ дважды вырождено, так как молекула может одинаковым образом деформироваться в двух плоскостях, расположенных под прямым углом друг к другу. Последним типом колебаний является невырожденное валентное симметричное колебание с частотой ν_s . Следовательно,

$$K = \frac{[ABC]}{[A][BC]} = \frac{1}{\nu_i} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{kT} \right)^{1/2} \left[\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A(m_B + m_C)} \right]^{3/2} \times \\ \times \frac{I_{ABC} \sigma_{BC}}{I_{BC} \sigma_{ABC}} \frac{(1 - e^{-h\nu_s/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_\phi/kT})^{-2}}{(1 - e^{-h\nu_{BC}/kT})^{-1}} e^{-\varepsilon_0/kT}. \quad (58)$$

Согласно уравнению (14), ε_0 равно разности между полной энергией образующейся молекулы (ABC) и энергиями атома (A) и исходной молекулы (BC) при условии, что обе молекулы находятся в их низших колебательных состояниях при абсолютном нуле. Мольное изменение внутренней энергии $(\Delta E)_T$ для реакции, протекающей при какой-либо температуре T , определяется уравнением Вант-Гоффа (21). Оно находится дифференцированием логарифма константы равновесия K и может быть выражено следующим образом:

$$\frac{(\Delta E)_T}{N_0} = \varepsilon_0 - \frac{1}{2} kT - \frac{1}{2} h [\nu_s (1 - \text{cth } \beta\nu_s) + 2\nu_\phi (1 - \text{cth } \beta\nu_\phi) - \nu_{BC} (1 - \text{cth } \beta\nu_{BC})], \quad (59)$$

где

$$\beta = h/2kT.$$

Уравнения (58) удобнее применять к рассматриваемым ниже задачам, если его переписать таким образом, чтобы оно содержало разность величин ε_s , т. е. значений энергий исходных и конечных веществ, находящихся в гипотетическом состоянии с остаточной энергией, равной нулю.

Для рассматриваемого примера уравнение (14) приводит к соотношению

$$\varepsilon_0 + \frac{1}{2} h\nu_{BC} = \varepsilon_s + \frac{1}{2} h(\nu_s + 2\nu_\phi).$$

Таким образом, выражение для константы равновесия реакции $A + BC \rightleftharpoons ABC$ принимает вид

$$K = \frac{1}{4\nu_i} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{kT} \right)^{1/2} \left[\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A(m_B + m_C)} \right]^{3/2} \times \\ \times \frac{I_{ABC} \sigma_{BC}}{I_{BC} \sigma_{ABC}} \frac{\text{sh } \beta\nu_{BC}}{\text{sh } \beta\nu_s \text{ sh }^2 \beta\nu_\phi} e^{-\varepsilon_s/kT}. \quad (60)$$

Тогда прямое дифференцирование по температуре или сравнение уравнений (14) и (59) приводит к соотношению

$$\frac{(\Delta E)_T}{N_0} = \varepsilon_s - \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} h(\nu_s \text{cth } \beta\nu_s + 2\nu_\phi \text{cth } \beta\nu_\phi - \nu_{BC} \text{cth } \beta\nu_{BC}). \quad (61)$$

Особый интерес представляет случай, когда одна из колебательных частот комплекса ν_i является мнимой величиной. Эту величину можно записать в виде $i\nu_x$, где ν_x — действительная величина.

В этом случае

$$K = \frac{h^3}{(8\pi kT)^{3/2}} \left[\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A(m_B + m_C)} \right]^{3/2} \frac{I_{ABC} \sigma_{BC}}{I_{AB} \sigma_{ABC}} \frac{\text{sh } \beta\nu_{BC}}{\text{sh } \beta\nu_s \text{ sh }^2 \beta\nu_\phi \sin \beta\nu_x} e^{-\varepsilon_s/kT}. \quad (62)$$

и, следовательно,

$$\frac{(\Delta E)_T}{N_0} = \epsilon_s - \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} h (v_s \text{cth } \beta v_s + 2v_\varphi \text{cth } \beta v_\varphi + v_x \text{ctg } \beta v_x - v_{\text{BC}} \text{cth } \beta v_{\text{BC}}). \quad (63)$$

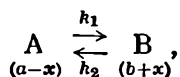
Необходимо заметить, что в этом случае соответствующие функции от βv_x (синус и котангенс) являются круговыми, а не гиперболическими.

Рассмотренные теоретические выражения для констант гипотетических равновесий, при которых атомы и молекулы, соединяясь, образуют комплексы, используются в статистических методах химической кинетики (гл. XXI).

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНТЕРПРЕТАЦИИ РАВНОВЕСИЙ

Химическая кинетика считает все системы изменяющимися и рассматривает равновесное состояние материи как особое состояние, при котором изменения происходят, хотя они внешне и не проявляются. Постоянство состава в равновесном состоянии объясняется равенством скоростей, с которыми образуются и распадаются молекулы всех типов.

Рассмотрим вначале обратимую реакцию, протекающую по уравнению



где a и b — начальные неравновесные концентрации соответственно веществ А и В в неравновесной системе, а x — количество вещества, прореагировавшего за время t сек. Опыты показывают, что кинетический закон в этом случае имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (64)$$

Здесь k_1 и k_2 — мономолекулярные константы, a и b , как и выше, — начальные концентрации исходного и образующегося вещества. Интегрируя, находим, что относительное превращение вещества за время t равно [34]

$$\frac{x}{a} = \frac{k_1 - k_2(b/a)}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]. \quad (65)$$

Когда t бесконечно велико, это уравнение переходит в следующее:

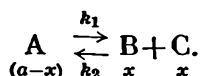
$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Но $a - x_\infty$ и $b + x_\infty$ — это неизменяющиеся со временем концентрации двух видов молекул, устанавливающиеся при завершении реакции. Таким образом, обозначая конечные концентрации через c , найдем, что

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (66)$$

Однако не зависящее от времени отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в какой-либо системе является константой равновесия K .

Исходное вещество А, распадаясь по мономолекулярному закону, может образовываться по бимолекулярному согласно схеме



Скорость химического превращения равна

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x^2.$$

Относительное количество прореагировавшего за время t вещества находится интегрированием этого уравнения (см. Приложение 9):

$$\frac{x}{a} = \left[\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} \alpha \operatorname{cth}(k_2 \alpha t) \right]^{-1}, \quad (67)$$

где

$$\alpha^2 = \frac{k_1}{k_2} a + \left(\frac{k_1}{2k_2} \right)^2.$$

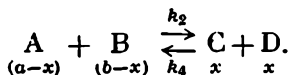
При t , равном бесконечности, это выражение принимает вид

$$\frac{x_\infty^2}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2}$$

или, вновь обозначая конечные концентрации через c , получим

$$\frac{c_B c_C}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (68)$$

В заключение исследуем кинетические законы, которым подчиняется обратимая бимолекулярная реакция типа



Соответствующее кинетическое уравнение в этом случае будет иметь вид [35]

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_4x^2;$$

$$x = \frac{ab}{1-K} \{ \alpha + \beta \operatorname{cth} [\beta(k_2 - k_4)t] \}^{-1}, \quad (69)$$

где

$$K = k_4/k_2,$$

$$\alpha = (a+b)/2(1-K),$$

$$\beta = [(a-b)^2 + 4Kab]^{1/2}/2(1-K).$$

Снова, когда t становится бесконечным, кинетический закон для равновесного состояния системы будет иметь вид

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_2}{k_4} = K. \quad (70)$$

В самом общем случае, когда скорость прямой реакции выражается кинетическим уравнением

$$+ \frac{dc}{dt} = k_1 c_A^{m_1} c_B^{m_2} c_C^{m_3} \dots$$

а скорость соответствующей обратной реакции уравнением

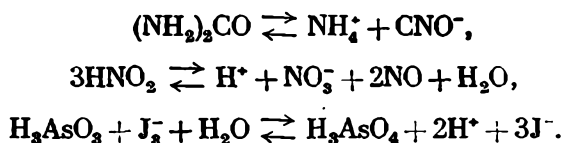
$$- \frac{dc}{dt} = k_2 c_L^{n_1} c_M^{n_2} c_N^{n_3} \dots,$$

неизменность химического состава со временем определяется условием

$$\frac{c_L^{n_1} c_M^{n_2} c_N^{n_3} \dots}{c_A^{m_1} c_B^{m_2} c_C^{m_3} \dots} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (71)$$

Таким образом, исключение времени из кинетических выражений приводит к закону действия масс и к другим законам равновесия, которые также можно независимо получить методами термодинамики.

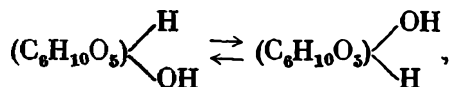
Уравнение (71) можно проверить непосредственно, так как константы скоростей прямой и обратной реакций можно точно измерить и сравнить с независимо определенным составом равновесной системы. Почти все изученные случаи мутаротации подтверждают уравнение (71). Было найдено, что оно выполняется также применительно к реакциям превращения мочевины в цианат аммония, разложения азотистой кислоты и окисления мышьяковистой кислоты триодид-ионом в водном растворе:



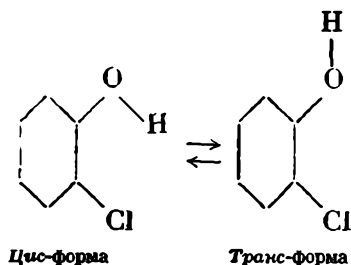
Уравнение (71) ценно еще и тем, что оно позволяет выразить одну из констант через две другие. Так, например, зная ионное произведение воды K_w и константу скорости рекомбинации ионов k_2 , можно найти константу скорости мономолекулярного процесса диссоциации молекул воды k_1 . В хлороформе были измерены отдельно скорости разложения гексафенилэтана и рекомбинации трифенилметильных радикалов. Из этих данных можно оценить константу равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры показывает, что энергия, необходимая для разрыва молекулы гексафенилэтана пополам, составляет 15,5 кал.

РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ

При изучении равновесий в растворах имеется богатый выбор типов химических процессов, методов исследования и способов обработки результатов. Для простых структурных равновесий характерны обычно малые изменения энергии (порядка 100 кал). Примерами таких процессов может служить мутаротация моносахаридов



исследованная в водных растворах калориметрически [36] и поляриметрически [37] или цис-транс превращение *o*-хлорфенола в четыреххлористом углероде



которое изучено методами инфракрасной спектроскопии [38]. Примеры некоторых равновесий, при которых происходят большие энергетические изменения, приведены в табл. 13. Константы равновесия, из которых были рассчитаны эти данные, определялись в большинстве случаев прямым химическим анализом. Для определения константы равновесия могут быть также использованы данные, характеризующие окраску, вязкость, вращение плоскости поляризации, электропроводность, понижение температуры замер-

Таблица 13

Некоторые химические равновесия в неводных растворах

Реакция	Растворитель	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , кал/моль·град	Литературная ссылка
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NBr}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	} $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ CHCl_3	19,1	59,7	39
		18,9	59,5	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{J}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	15,0	36,9	40
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NBr}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	} 10%-ный раствор $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в воде	18,5	47,5	41
		15,5	37,6	
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NBr}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	7,7	20,8	43
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SBr} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	H_2O	26,7	9,6	44
$\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{CO} + \text{HCN}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	28,1	10,4	
$\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{CO} + \text{HCN}$	C_6H_6	24,2	8,4	
$\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{CO} + \text{HCN}$	CHCl_3	28,1	9,1	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CHCl}_3, \text{C}_6\text{H}_6, \text{CS}_2$	11,6	23,4	45
$\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{R} \rightleftharpoons 2\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$	$\text{CHCl}_3, \text{C}_6\text{H}_{14}$ и C_6H_{12}	10,1	26,3	46
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	Чистая жидкость	-3,4	-95,5	47
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \rightleftharpoons 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	" "	8,2	32,7	48

заяния, коэффициент поглощения и другие физико-химические свойства, связанные с изменением состава раствора. При этом необходимо знать, каким образом изменение этих свойств связано с изменением состава раствора. Такая зависимость крайне важна, хотя и редко бывает простой, но зато знание ее позволяет устанавливать точную концентрацию одного из компонентов в присутствии различных количеств других.

Равновесие в растворе в отличие от равновесия в газах редко осложняется адсорбцией на стенках сосуда. В этом случае наиболее часто осложнения возникают вследствие взаимодействия одного из растворенных веществ с растворителем.

Условием равновесия в жидких растворах, как и в других гомогенных системах, является равенство химических потенциалов исходных и образующихся веществ:

$$\sum \nu_i G_i (\text{исх.}) = \sum \nu_j G_j (\text{конечн.}) \quad (\text{VI,77})$$

Задача сводится к тому, чтобы найти правильную связь между химическим потенциалом каждого компонента раствора и его концентрацией. По аналогии с законом идеальных газов обычно принимают, что

$$G_i = G_i^0 + RT \ln c$$

где c — концентрация. Хотя заранее можно предполагать, особенно при наличии осложняющих факторов, что это выражение в конечном итоге окажется неправильным, мы все же применим его совместно с уравнением (77) гл. VI к химическому равновесию, установившемуся в растворе, которое можно записать в следующем общем виде:



Концентрацию какого-либо компонента можно выразить в грамм-молях этого компонента на литр раствора c в виде мольной доли x , в виде объем-

ной доли θ или же, наконец, в виде моляльности m , т. е. числа грамм-молей компонента в 1000 г растворителя. Следовательно, константы равновесия для реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, можно выразить следующим образом:

$$K_c = \frac{c_L}{c_B^b c_C^c}; \quad \Delta G_c^0 = -RT \ln K_c; \quad (72)$$

$$K_x = \frac{x_L}{x_B^b x_C^c}; \quad \Delta G_x^0 = -RT \ln K_x; \quad (73)$$

$$K_\theta = \frac{\theta_L}{\theta_B^b \theta_C^c}; \quad \Delta G_\theta^0 = -RT \ln K_\theta; \quad (74)$$

$$K_m = \frac{m_L}{m_B^b m_C^c}; \quad \Delta G_m^0 = -RT \ln K_m. \quad (75)$$

Если соответствующая реакция уже исследована в газовой фазе и если известен закон распределения между фазами для каждого растворенного вещества, то имеется ясное указание на то, какое из этих уравнений наиболее применимо. Уравнение равновесия в идеальных газах, согласно уравнениям (25) и (27), имеет вид

$$K_p = \frac{P_L}{P_B^b P_C^c}; \quad \Delta G_g^0 = -RT \ln K_p. \quad (25)$$

Следовательно, если каждое растворенное вещество подчиняется закону Генри, то для равновесия в растворе применимо уравнение (72), а если каждое растворенное вещество подчиняется закону Рауля, то применимо уравнение (73). Однако при изучении равновесия в растворах редко приходится встречаться с задачами, для которых полностью известны соответствующие равновесия в газовой фазе и коэффициенты распределения всех компонентов; такие задачи должны решаться отдельно. Недостаточность необходимых предварительных данных не всегда связана с отсутствием соответствующих экспериментальных работ, но часто обусловлена характером задачи, так как многие представляющие интерес равновесия в растворах или не могут быть измерены, или вообще не осуществимы в газовой фазе. Однако, применяя метод последовательных приближений, во многих случаях можно найти условия равновесия, а также установить соотношение между химическим потенциалом компонента и его концентрацией.

Приведенные выше четыре формы закона равновесия связаны между собой, и не прав тот, кто отстаивает одну из форм и упускает из внимания ее адекватность другим формам. Концентрация i -го компонента в молях на литр раствора выражается через число его грамм-молей N_i , общий объем раствора V и парциальный мольный объем этого компонента V_i следующим образом:

$$c_i = 1000N_i/V. \quad (76)$$

Мольная доля этого компонента равна

$$x_i = N_i/\Sigma N_i, \quad (77)$$

а его объемная доля составит

$$\theta_i = N_i V_i / V = x_i V_i / \bar{V}, \quad (78)$$

где \bar{V} — объем одного моля раствора. Наконец, моляльность равна

$$m_i = \frac{1000N_i}{M_s N_s}, \quad (79)$$

где M_s — молекулярный вес растворителя. Из этих соотношений получим:

$$\frac{K_c}{K_x} = \left(\frac{\bar{V}}{1000} \right)^{b+c-l}, \quad (80)$$

$$\frac{K_\theta}{K_x} = \frac{V_L^l}{V_B^b V_C^c} (\bar{V})^{b+c-l} \quad (81)$$

и

$$\frac{K_m}{K_c} = \left(\rho \frac{N_s M_s}{\sum N_i M_i} \right)^{b+c-l}. \quad (82)$$

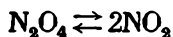
где ρ — плотность раствора, а индекс s обозначает «растворитель». Из уравнения (81) следует, что K_θ и K_x совпадают для изомегетических равновесий. Очевидно также, что член в скобках в уравнении (82) для разбавленных растворов очень близок к ρ . В табл. 14 приведены результаты расчетов

Таблица 14

Константы равновесия для реакции
 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ в $CHCl_3$ при 273,16° K; $K = [NO_2]^2/[N_2O_4]$

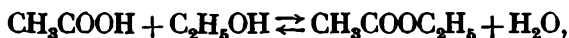
Объемная доля N_2O_4	NO_2 , объемная доля $\times 10^4$	Мольный объем \bar{V} ра- створа в cm^3	$K_c \times 10^8, M$	$K_x \times 10^7$	$K_\theta \times 10^7$
0	—	78,21	—	—	—
0,015	0,386	77,90	0,64	5,02	0,99
0,025	0,394	77,70	0,40	3,12	0,62
0,05	0,697	77,28	0,63	4,86	0,97
0,1	1,18	76,19	0,90	6,85	1,39
0,2	1,86	74,27	1,12	8,33	1,74
0,4	2,68	70,74	1,16	8,19	1,79
0,7	3,54	65,98	1,16	7,66	1,79
1,0	4,68	61,84	1,42	8,76	2,19

констант равновесия по колориметрическим данным Кендалла [48] для реакции диссоциации четырехоксида азота



в хлороформе при 0° C. Если в качестве критерия выбрать постоянство экспериментальных значений K , то трудно отдать предпочтение какой-либо из формулировок. При переходе от разбавленного раствора до чистого жидкого реагирующего вещества K_c и K_θ возрастают в 2,2 раза, а K_x в 1,8 раза. Отсюда можно сделать вывод, что уравнения (72) — (74) неправильны, хотя относительно последнего необходимо оговориться, так как при оценке K_θ принято допущение, что во всей области исследования парциальный мольный объем четырехоксида азота в два раза больше парциального мольного объема двуоксида азота. Насколько об этом позволяет судить точность работы, можно считать, что химические потенциалы этих двух растворенных веществ в данном растворителе не находятся в линейной зависимости от логарифмов их концентраций, мольных долей или мольных объемов.

Равновесие, устанавливающееся между жидкой уксусной кислотой и этиловым спиртом и жидким этилуксусным эфиром и водой:



явилось предметом классических исследований Бертло и Пеан де Сен Жила (1862), а также Вант-Гоффа (1877). Алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов ($b + c - l$) в этом случае равна нулю, поэтому

$$K_c = K_x = K_m. \tag{83}$$

Любой из четырех компонентов реакции может при выражении константы через моляльность рассматриваться как растворитель. Если исходная исследуемая система не содержала ни эфира, ни воды, а была составлена из 1 *г-моля* кислоты и *y г-молей* спирта, то выражение для константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{Эфир}] \times [\text{Вода}]}{[\text{Кислота}] \times [\text{Спирт}]} = \frac{x^2}{(1-x)(y-x)}, \tag{84}$$

где x — число грамм-молей эфира или воды, присутствующих в системе после установления равновесия. В табл. 15 приведены значения x , найденные экспе-

Таблица 15

Равновесие реакции этерификации при 282° К

$$\left[K = \frac{x^2}{(1-x)(y-x)} \right]$$

Начальное число молей уксусной кислоты	Начальное число <i>y</i> молей этилового спирта	Равновесное число <i>x</i> молей эфира или воды		
		опытные данные	рассчитанные значения	Δ
1	0,05	0,05	0,049	+0,001
1	0,18	0,171	0,171	0,000
1	0,33	0,293	0,301	-0,008
1	0,50	0,414	0,423	-0,009
1	1,00	0,667	0,667	0,000
1	2,00	0,858	0,850	+0,008
1	8,00	0,966	0,970	-0,004

риментально Бертло и Пеан де Сен Жилем, а также рассчитанные Вант-Гоффом, который принимал $K=4$. В пределах ошибок опытов K , выраженное через концентрации или мольные доли, оказывается постоянным при всех составах системы. Сумма мольных свободных энергий кислоты и спирта превышает сумму мольных свободных энергий эфира и воды на $RT \ln 4 = 777$ кал. Достижение равновесия ускоряется при добавлении соляной кислоты, но сама система при этом усложняется. Позже было установлено, что в присутствии малых количеств этого катализатора константа равновесия равна 4, что находится в согласии с ее первоначальным значением. Однако при больших количествах хлористого водорода кажущаяся константа увеличивается примерно до 8, и это наводит на мысль об уменьшении активной массы воды за счет образования соединения $HCl \cdot 2H_2O$ или ряда соединений с таким же средним составом [49].

В настоящем разделе были рассмотрены два примера: разложение неорганической молекулы в растворителе с низкой диэлектрической постоянной и взаимодействие двух органических молекул в гидроксильной среде. Было показано, что в последнем случае K_c или K_x остаются постоянными, а в первом случае они изменяются примерно в два раза при изменении среды от чистого жидкого реагирующего вещества до чистого растворителя.

Изменение констант много меньше, чем было найдено для одной из самых простых и наиболее тщательно исследованных реакций в газах (табл. 2). Таким образом, несмотря на свою простоту, уравнения (72) и (73) являются очень хорошим первым приближением для описания действительного поведения обратимых реакций в растворах.

СООТНОШЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА — ДИМРОТА

Предположим, что простейшее уравнение для химического потенциала какого-либо компонента в растворе

$$G = G^0 + RT \ln c \quad (\text{XVII}, 20)$$

выполняется вплоть до точки насыщения раствора, т. е. до тех пор, пока из раствора не начнет выделяться этот компонент в жидком или твердом состоянии. Химический потенциал компонента будет тогда равен химическому потенциалу чистой жидкости или кристалла. В последнем случае имеем

$$G_{\text{крист}} = G^0 + RT \ln s, \quad (85)$$

где s — концентрация при насыщении, выраженная в грамм-молях на литр раствора. Исключая из этих двух уравнений G^0 , получим

$$G = G_{\text{крист}} + RT \ln (c/s). \quad (86)$$

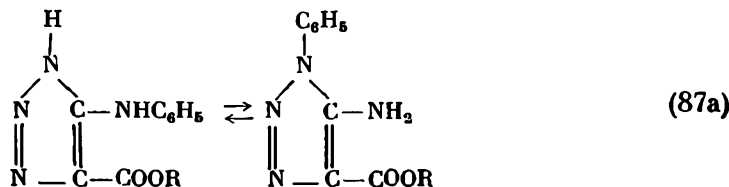
Применяя общее условие равновесия к обратимой реакции



в растворе, найдем, что

$$K = \frac{c_B/s_B}{c_A/s_A}; \quad \Delta G^0 = G_B^{\text{крист}} - G_A^{\text{крист}} = -RT \ln K. \quad (87)$$

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса ΔG^0 оказывается зависящим только от свободных энергий двух твердых веществ. При постоянных температуре и давлении оно постоянно. Таким образом, если концентрации растворенных веществ в каком-либо растворителе выразить как доли их растворимостей, то получающаяся константа равновесия не должна зависеть от растворителя. Этот вывод был сделан Вант-Гоффом [50] и проверен Димротом [51], который измерил константы равновесия и растворимости изомерных форм эфиров 1-фенил-5-аминотриазол-карбоновой кислоты в различных растворителях:



Его результаты (табл. 16) показывают, что в то время как K_c изменяется при переходе от одного растворителя к другому в 68 раз, K , выраженная через растворимость, изменяется только в 1,2 раза.

Было показано также, что соотношение Вант-Гоффа — Димрота справедливо для равновесия между таутомерными формами бензоил-камфоры [52] и ацетоуксусного эфира [53]. В приведенной форме оно, вероятно, справедливо во всех случаях при условии, что все растворенные вещества хорошо растворимы. Применяя эти выводы к реакции общего вида $bB + cC \rightleftharpoons lL$, получим

$$K = \frac{(c_L/s_L)^l}{(c_B/s_B)^b (c_C/s_C)^c} = K_c \frac{s_B^b s_C^c}{s_L^l} \quad (88)$$

Таблица 16

Проверки соотношения Вант-Гоффа — Димрота

Растворитель	Метилловый эфир			Этиловый эфир		
	c_B/c_A	s_B/s_A	$\frac{c_B/c_B}{c_A/s_A}$	c_B/c_A	s_B/s_A	$\frac{c_B/s_B}{c_A/s_A}$
$(C_2H_5)_2O$	21,7	53,0	0,40	20,7	8,4	2,4
C_2H_5OH	2,3	7,0	0,33	4,56	2,1	2,3
$C_6H_6CH_3$	1,8	4,3	0,33	1,53	0,74	2,1
C_6H_6	1,02	3,2	0,32	1,20	0,60	2,4
$C_6H_5NO_2$	0,80	2,2	0,36	0,85	0,33	2,6
$CHCl_3$	0,32	1,1	0,32	0,32	0,19	1,7

или

$$\Delta G_{\text{крист}}^0 = \Delta G_c^0 + RT \ln (s_L^l / s_B^b s_C^c).$$

Последнее уравнение дает возможность косвенным образом определить стандартное изменение свободной энергии при реакции в твердой фазе, например реакции между кальцитом и арагонитом или между мочевиной и цианатом аммония. Применяя уравнение Гиббса—Гельмгольца, получим также

$$\Delta H_{\text{крист}}^0 = \Delta H_c^0 - \sum \Delta H_{\text{раств}}^0, \tag{89}$$

где последний член $\sum \Delta H_{\text{раств}}^0$ представляет собой алгебраическую сумму теплот, поглощаемых при растворении кристаллических веществ. Соотношение Вант-Гоффа—Димрота, конечно, можно выразить и через молярные доли. Если бы каждое из растворенных веществ было жидкостью и все растворы подчинялись закону Рауля, то из этого соотношения следовало бы также, что K_x и ΔG_x^0 при постоянной температуре не зависят от среды.

СРАВНЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРЕ

Если химический потенциал каждого компонента в газовой фазе изменяется линейно в зависимости от логарифма парциального давления, а химический потенциал каждого компонента в растворе изменяется линейно от логарифма концентрации, выраженной в грамм-молях на литр, то из уравнений (25) и (72) можно найти отношение констант равновесия в двух фазах:

$$\frac{K_p}{K_c} = \frac{(p_L/c_L)^l}{(p_B/c_B)^b (p_C/c_C)^c} = \frac{r_L^l}{r_B^b r_C^c}, \tag{90}$$

где r — постоянная Генри. Переходя к стандартным изменениям свободной энергии, получим

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_c^0 - \sum RT \ln r_i.$$

Соответственно соотношение между изменениями теплосодержания будет иметь вид

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_c^0 + \sum \Delta H_{\text{выд}}. \tag{91}$$

Согласно этому уравнению, прирост теплосодержания при реакции в газовой фазе равен приросту теплосодержания при реакции в растворе плюс алгебраическая сумма изменений теплосодержания $\Delta H_{\text{выд}}$ при переходе каждого компонента из раствора, где его концентрация равна единице, в газовую фазу, где его давление также равно единице. Это соотношение аналогично уравнению (89).

Диссоциация четырехокси азота была тщательно исследована в газовой фазе Натансоном [54] и во многих растворителях Кендаллом [55]. На основании этих данных проведены расчеты, результаты которых приведены в табл. 17. Шребер [56] из анализа многочисленных данных нашел, что при-

Таблица 17

Диссоциация четырехокси азота в различных средах
при 293,16° К

Растворитель	$K_c \times 10^5, M$	$\Delta H_c^0,$ кал/г-моль	$\Delta H_c^0 - \Delta H_p^0$
Газ	382	13 690	0
SiCl ₄	17,8	20 470	6780
CS ₂	13,3	19 400	5710
CCl ₄	8,05	18 840	5150
CHCl ₃	5,53	21 240	7520
C ₂ H ₅ Br	4,79	20 490	6800
C ₆ H ₅ Br и C ₆ H ₅ Cl	3,70	19 350	5660
C ₆ H ₆	2,23	22 180	8490

рост теплосодержания при диссоциации N₂O₄ в газовой фазе при температуре, указанной в табл. 17, равен 13 600 кал/г-моль. Более точное значение — 13 693 кал/г-моль получено Джоком и Кемпом [57], которые приняли мольную теплоту парообразования жидкой четырехокси азота равной 9110 кал. Если закон Генри применить к обоим растворенным веществам, то из уравнения (91) следует, что мольные теплоты перехода двуокси азота NO₂ из растворов в четыреххлористом углероде и бензоле в газовую фазу составляют соответственно 1980 и 310 кал. Калориметрические значения не известны. Данные табл. 17 относятся к разбавленным растворам и к системе, для которой алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов $b + c - l$ равна -1. Следовательно, уравнение (80) приближенно можно написать в виде

$$\frac{K_c}{K_x} = \frac{1000}{V_s},$$

где V_s — мольный объем растворителя. Таким образом, если закон Рауля справедлив для каждого растворенного вещества, то произведение $K_c V_s$ должно быть постоянной величиной. Значение V_s для четыреххлористого кремния равно 114,5 см³, а для бензола — 70,6 см³. Отсюда видно, что произведение $K_c V_s$ изменяется больше, чем само значение K_c , и, следовательно, закон Рауля не применим к растворенным веществам.

Для процесса диссоциации этана $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ в газообразном состоянии ΔH_p^0 равно 32 000 кал, а $\Delta H_p^0 - \Delta H_c^0$ для различных растворителей (четыре-хлористый углерод, ацетон, метилацетат, бензол, хлорбензол) — всего лишь около 1400 кал [58]. Последняя величина представляет собой разность между суммой теплот выделения этилена и водорода и теплотой выделения этана из этих растворителей. Диссоциация иодистого этилена $C_2H_4I_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + I_2$ является примером более сильного влияния растворителя. Изменение теплосодержания равно $\Delta H_p^0 \approx 22\,300$ кал [59] для реакции в газовой фазе при 310° К и $\Delta H_c^0 \approx 11\,300$ кал [60] для реакции в четыреххлористом углероде при 410° К. Очень значительная разность тепловых эффектов составляет около 10 000 кал. Ее можно приписать относительно высокому значению теплоты выделения иода из раствора в четыреххлористом углероде.

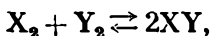
Сравнивая уравнение (25) и (73), видим, что

$$\frac{K_p}{K_x} = \frac{(p_L/x_L)^i}{(p_B/x_B)^b (p_C/x_C)^c} = \frac{(p_L^0)^i}{(p_B^0)^b (p_C^0)^c}, \quad (92)$$

где p^0 — давление насыщенного пара чистой жидкости. Следовательно, если раствор подчиняется закону Рауля, то

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_x^0 + \Sigma L_{исп}. \quad (93)$$

Это соотношение было проверено Блером и Иостом [61] на высоко симметричных реакциях типа



где X и Y означают различные атомы галогенов. Некоторые из этих результатов приведены в табл. 18. Стандартным состоянием для реакций в газах

Таблица 18

Сравнение различных равновесий в газовой фазе и в растворе в четыреххлористом углероде при 298,16° K

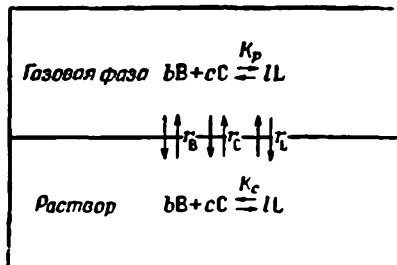
Реакция	Среда	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0
$J_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2JCl$	Газ	-6560	2,7	-7370
	CCl_4	-7940	0,4	-8036
$J_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2JBr$	Газ	-2744	3,1	-3443
	CCl_4	-3260	1,1	-3355
$Br_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2BrCl$	Газ	-600	2,25	-1257
	CCl_4	-756	-0,1	-714

является состояние идеального газа при давлении в одну атмосферу, а для реакции в растворах — гипотетический раствор, в котором каждый компонент по очереди представлен с мольной долей, равной единице. Следовательно, в принятых здесь символах можно было бы обозначить величины, стоящие в третьем столбце табл. 18, через ΔH_p^0 и ΔH_x^0 соответственно. Было найдено, что константа равновесия, рассчитанная по уравнению (30), только слабо зависит от вида растворителя, что и можно было ожидать, учитывая сходство исходных и конечных веществ и стехиометрическую симметрию реакции.

Едва ли есть необходимость указывать, что формулы этого раздела можно вывести, используя круговой процесс, схематически показанный на рис. 3.

ДИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ

Полярные молекулы образуют в растворе двойные молекулы или димеры, особенно когда растворителем является вещество с малой диэлектрической проницаемостью, а само растворенное вещество содержит группы —ОН или >NH. Относительно слабая связь имеет место между молекулами арилгалогенов в четыреххлористом углероде. Найдено, что изменение теплосодержания при распаде двойной молекулы $(RX)_2 \rightleftharpoons 2RX$ лежит между 1000 и 1700 кал



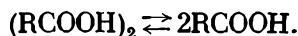
Р и с. 3. Химическое равновесие в двух равновесных гомогенных фазах.

[62]. Косвенными методами оценено также изменение теплосодержания при разрыве димеров нормальных спиртов $(\text{ROH})_2 \rightleftharpoons 2\text{ROH}$ в нормальных углеводородах [63]. Наиболее тщательно исследовано равновесие димеризации в растворе молекул карбоновых кислот. Этот вопрос рассмотрен в следующем разделе.

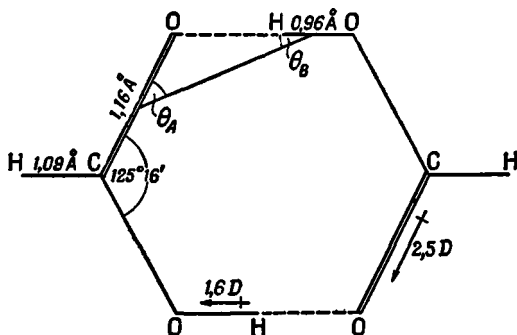
ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

При ассоциации молекул давление в системе уменьшается. По изменению давления можно определить степень ассоциации [уравнение (32a)]. Изменение теплосодержания, сопровождающее ассоциацию, легко рассчиты-

тать по температурной зависимости константы равновесия, если применить уравнение изохоры Вант-Гоффа [уравнение (28)]. Рассмотрим диссоциацию димера карбоновой кислоты



Опыты с парами уксусной кислоты ($\text{R}=\text{CH}_3$) показали, что при температуре около 400°K $\Delta H_p = 14,32 \pm \pm 0,29$ ккал [64]. Для муравьиной кислоты ($\text{R}=\text{H}$) найдено, что $\Delta H_p = 14,125$ ккал [65]. Связи, разрывающиеся при диссоциации димеров



Р и с . 4. Димер муравьиной кислоты.

карбоновой кислоты, слабее большинства ковалентных связей; они возникают вследствие взаимодействия гидроксильной группы одной молекулы с карбонильной группой другой. Две молекулы располагаются таким образом, что атом водорода занимает место между двумя кислородными атомами и возникает новый вид связи, которую Латимер и Родебуш [66] удачно назвали водородной связью. Вывод относительно структуры димера был в достаточной мере подтвержден методом электронной дифракции [67], согласно которому удвоенная молекула муравьиной кислоты плоская, а расстояние r_{00} между кислородными атомами лежит в пределах от 2,55 до 2,85 Å (рис. 4).

Чтобы найти увеличение внутренней энергии, отвечающее разрыву одиночной водородной связи в газовой фазе, нужно из величины ΔH_p вычесть RT и разность поделить пополам. В соответствии с этим ΔE разрыва одиночной водородной связи в газовой фазе при 400°K оказывается равной $6,76 \pm \pm 0,15$ ккал. Этот результат интересно сравнить с величиной электростатического притяжения двух диполей при абсолютном нуле [68]. Обозначим связь $\text{C}=\text{O}$ в одной молекуле через A , а связь $\text{O}-\text{H}$ в другой молекуле через B . Приняв обычные значения для длин связей ($l_A=1,16$ Å, $l_B=0,96$ Å), дипольных моментов ($\mu_A=2,5$ D, $\mu_B=1,6$ D) и валентного угла $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ($125^\circ 16'$), пренебрегая поляризационными эффектами, можно показать, что расстояние (r_{AB}) по линии, соединяющей центры притягивающихся диполей, и углы, которые образует эта линия с диполями (θ_A и θ_B), имеют следующие значения:

r_{00} (Å)	2,85	2,55
r_{AB} (Å)	2,68 ₇	2,39 ₃
θ_A (град)	$51^\circ 35'$	$50^\circ 26'$
θ_B (град)	$11^\circ 3'$	$12^\circ 26'$
U (ккал/моль)	-4310	-6570

В последней строчке приведен вклад диполь-дипольного взаимодействия в энергию образования простой связи согласно уравнению

$$U = -2N_0\mu_A\mu_B \cos \theta_A \cos \theta_B / r^3 (1 - l^2/r^2).$$

Однако было показано, что в случае применения формулы Ми минимальное значение потенциальной энергии пары молекул должно быть исправлено путем введения множителя $1 - (m/n)$. В данном примере $m=3$, и если принять, что $n=9$, то для оценки величины энергии разрыва одиночной водородной связи при $T=0$ получим значения 2,87 или 4,38 ккал/моль. Последняя величина отвечает тому, что ΔC_V в среднем равно 5,95 кал/моль·град, а это значение вполне вероятно. Таким образом, можно сделать вывод, что энергия, необходимая для разрыва одиночной водородной связи молекулы, находящейся в газовой фазе, составляет $4380 + 3 RT$ кал/моль.

Если сила притяжения между двумя молекулами имеет электростатический характер (не обязательно, чтобы это относилось и к силе отталкивания), то стандартное увеличение свободной энергии ΔG_c° при диссоциации димера в разбавленном растворе можно найти по одному из двух следующих уравнений:

$$\Delta G_c^\circ = \Delta G_{\text{газ}}^\circ / D \quad (94)$$

и

$$\Delta G_c^\circ = \Delta G_{\text{газ}}^\circ (D + 2) / 3D, \quad (94a)$$

где D — диэлектрическая постоянная, а индекс «газ» обозначает газовую фазу. Применяя уравнение Гиббса — Гельмгольца, получим для изменения теплосодержания

$$\Delta H_c^\circ = [(1 - LT)/D] \Delta H_{\text{газ}}^\circ \quad (95)$$

или

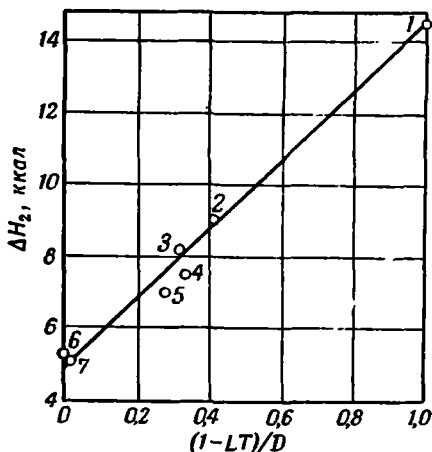
$$\Delta H_c^\circ = \{[D + 2(1 - LT)]/3D\} \Delta H_{\text{газ}}^\circ, \quad (95a)$$

где L — константа Абега (см. гл. XVIII). Первое из этих соотношений использовано для построения графика на рис. 5 [69], где прямая линия рассчитана теоретически, а точки отвечают опытным величинам, полученным по методу, описанному в гл. XXII. Эти результаты показывают, что имеющиеся данные по влиянию растворителя на димеризацию монокарбонных кислот не противоречат электростатическим принципам, насколько можно судить по применению в настоящее время этих принципов к сложной системе растворов полярных молекул (см. [69a]).

РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ВАН-ЛААРА

Рассмотрим раствор молекул типа А и В в растворителе типа S, в котором все молекулы сферические и имеют равные радиусы. Химические потенциалы компонентов А и В, согласно уравнению (91) гл. XVII, будут равны соответственно

$$\mu_A = \mu_A^\circ + kT \ln x_A + x_B^2 \Delta u_{AB} + x_S^2 \Delta u_{AS} + x_B x_S (\Delta u_{AB} + \Delta u_{AS} - \Delta u_{BS})$$



Р и с. 5. Теплоты диссоциации димера уксусной кислоты в различных средах. 1 — газ; 2 — *n*-гексан; 3 — бензол; 4 — четыреххлористый углерод; 5 — сероуглерод; 6 — нитробензол; 7 — хлорбензол.

и

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \ln x_B + x_A^2 \Delta u_{AB} + x_S^2 \Delta u_{BS} + x_A x_S (\Delta u_{AB} + \Delta u_{BS} - \Delta u_{AS}),$$

где x — мольная доля компонента. Если, кроме того, молекулы типов А и В, будучи растворены в этом растворителе, химически превращаются друг в друга согласно реакции $A \rightleftharpoons B$, то условием равновесия в растворе при постоянных температуре и давлении будет равенство $\mu_A = \mu_B$. Это равенство приводит к точному, но несколько сложному выражению для равновесного отношения x_A/x_B . Нет необходимости приводить его здесь, так как еще нет данных, пригодных для его проверки. Можно, однако, кратко рассмотреть особый случай равновесия $A \rightleftharpoons B$, когда концентрации веществ А и В в растворителе S малы. Тогда членом Δu_{AB} в выражении для полной потенциальной энергии системы U можно пренебречь, а мольную долю x_S растворителя принять равной единице. В этом случае

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln x_A + \Delta u_{AS} + x_B (\Delta u_{AS} - \Delta u_{BS})$$

и

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \ln x_B + \Delta u_{BS} + x_A (\Delta u_{BS} - \Delta u_{AS}).$$

Приравнявая химические потенциалы, получим

$$kT \ln (x_B/x_A) = -(\mu_B^0 - \mu_A^0) + (\Delta u_{AS} - \Delta u_{BS})(1 + x_A + x_B). \quad (96)$$

Следовательно, если константу равновесия при бесконечном разбавлении обозначить через K_x^0 , то значение константы в растворах с другими концентрациями экспоненциально возрастает в зависимости от суммы мольных долей растворенных веществ:

$$K_x = K_x^0 e^{\left(\frac{\Delta u_{AS} - \Delta u_{BS}}{kT}\right)(x_A + x_B)} \quad (97)$$

В литературе можно найти много примеров этой закономерности, а также приближенной линейной зависимости K_x от общей концентрации растворенных веществ, которая определяется соотношением, являющимся особой формой уравнения (97), когда $\Delta u_{AS} - \Delta u_{BS}$ мало по сравнению с kT .

ВЫРАЖЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ЧЕРЕЗ АКТИВНОСТИ

Согласно определению понятия активности, алгебраическое произведение активностей различных компонентов при равновесии должно быть постоянным при постоянной температуре. Таким образом, аналогично уравнениям (72) — (75) имеем

$$K_a = \frac{a_L^l}{a_B^0 a_C^0}; \quad \Delta G_a^0 = -RT \ln K_a. \quad (98)$$

Кроме того, необходимо учитывать, что член $RT \ln a$ для каждого компонента выбирается так, чтобы он действительно представлял собой зависящую от концентрации часть химического потенциала независимо от сложности раствора, и, следовательно, K_a не зависит от состава. ΔG_a^0 — алгебраическая сумма химических потенциалов исходных и образующихся веществ, когда каждое из них находится в особо выбранном стандартном состоянии с активностью, равной единице.

Для определения активностей различных органических оснований и производных бензола, растворенных в бензоле, Бернэм и Мэгдин [70] использовали метод понижения точки замерзания раствора. Комбинируя данные по понижению точек замерзания растворов, содержащих оба раство-

ренных вещества, они оценили константу равновесия, соответствующую образованию комплекса $A + B \rightleftharpoons AB$:

$$K_a = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{m_{AB}}{m_A m_B} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = K_m \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}$$

Некоторые из этих результатов для комплекса, образующегося между *n*-толуидином и *n*-хлорфенолом, приведены в табл. 19.

**ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
В РАСТВОРАХ**

Существование в растворе соединений, образованных из нейтральных, недиссоциированных молекул считается сейчас скорее правилом, чем исключением, несмотря на сомнения, существовавшие длительное время по этому вопросу. Такие соединения образуются обычно из полярных молекул и наиболее устойчивы в инертных растворителях. Этого и следовало ожидать, если учесть, что такие соединения возникают в результате притяжения двух диполей. Хорошо известные окрашенные комплексы, часто образующиеся из нитросоединений и углеводородов, вероятно, имеют ту же природу. Они менее устойчивы, чем диполь-дипольные комплексы, и пока еще не так полно изучены.

С тех пор как Берендс [71] впервые применил законы химического равновесия к процессу образования промежуточных комплексов, для выяснения природы этих соединений были использованы многочисленные физико-химические методы. Присутствие комплекса в растворе иногда вызывает появление до четырех новых рамановских частот, которые отсутствовали у растворов каждого из исходных веществ. Например, это имеет место при образовании комплекса из бромистого водорода и диэтилового эфира [72]. Если одна из молекул, образующих комплекс, вначале неполярна, то, как показали поляризационные измерения, в образовавшемся комплексе она теряет свою симметрию [73].

Таблица 20

**Образование комплексов в растворах
($AB \rightleftharpoons A+B$; $K = a_A a_B / a_{AB}$)**

A и B	Растворитель	ΔH^0 , ккал/г-моль	ΔS^0 , ккал/г-моль · град	Метод
1, 3, 5-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₃ +C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	CHCl ₃	4,9	10,6	Фотометрический Эбуллиоскопический
1, 3, 5-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₃ + <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	CHCl ₃	2,1	9,5	
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ OH+ <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	C ₆ H ₆	3,5	5,05	Криоскопический
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ OH+ <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	C ₆ H ₆	4,2	5,25	
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ OH+C ₆ H ₅ N	C ₆ H ₆	6,8	13,9	
CHCl ₃ +(CH ₃) ₂ CO	Чистая жидкость	4,1	12,4	Давления пара
CHCl ₃ +(C ₂ H ₅) ₂ O	То же	6,0	3,0	
C ₁₀ H ₈ +1, 3, 5-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₃ OH	CCl ₄	0,7	5,7	Калориметрический Спектрометрический
C ₁₀ H ₈ +1, 3, 5-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₃	CCl ₄	2,7	5,5	
C ₁₀ H ₈ + <i>m</i> -(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄	CCl ₄	1,5	7,4	

Таблица 19

**Константы равновесия реакции
образования *n*-толуидиново-*n*-
хлорфенольного комплекса в бензоле**

Молярное отношение × 10 ³	K _m	K _a
0,525	47,39	47,47
1,619	47,89	48,10
4,556	52,98	48,97
13,19	73,75	48,55
41,37	101,0	48,98

Вообще об образовании комплекса двух растворенных веществ можно судить по отклонению свойств раствора от тех, которых следовало ожидать, если бы растворенные вещества не взаимодействовали. Из таких свойств можно назвать плотность [74], давление пара [75], теплоемкость [76], растворимость [77], диэлектрическую проницаемость [78] и вязкость [79].

Величины ΔH^0 и ΔS^0 , рассчитанные из констант равновесия, приведены в табл. 20. Спектроскопические величины K_c взяты из работы Хальбана и Цимпельмана [80].

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

Если сила, связывающая две молекулы в растворе с диэлектрической проницаемостью D , обусловлена электростатическим взаимодействием двух диполей с моментами μ_A и μ_B , то полную энергию взаимодействия при линейном расположении можно выразить следующим образом:

$$\Phi = Aa^{-9} - Ba^{-3}. \quad (99)$$

Здесь A — константа сил отталкивания, a — расстояние между диполями. Для константы сил притяжения можно принять

$$B = 2\mu_A \mu_B \left(\frac{D+2}{3D} \right). \quad (100)$$

Расстояние между диполями в их наиболее устойчивом состоянии a_0 и энергия взаимодействия пары в этом состоянии Φ_0 находятся из условия равновесия $d\Phi/da=0$ согласно соотношениям

$$a_0^6 = 3A/B$$

и

$$-\Phi_0 = \frac{2B}{3a_0^3}.$$

Из этих уравнений получим константу отталкивания

$$A = \frac{4}{27} \frac{B^3}{\Phi_0^3}. \quad (101)$$

Применяя эти соотношения к взаимодействию пиридина ($\mu=2,16 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.) и *n*-хлорфенола ($\mu=2,25 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.) в бензоле, для которого $(D+2)/3D=0,6464$, найдем, что $B=6,28 \cdot 10^{-36}$ эрг/см². Согласно криоскопическим данным (табл. 20), $-\Phi_0$ для данного комплекса составляет $4,7 \cdot 10^{-13}$ эрг на одну пару взаимодействующих молекул. Следовательно, для константы отталкивания получится $A=1,66 \cdot 10^{-82}$ эрг/см². Заслуживает внимания то, что константа отталкивания, вычисленная из криоскопических данных в растворе, очень близка к константе отталкивания между атомами неона ($3,5 \cdot 10^{-82}$), найденной Леннард-Джонсом из вириальных коэффициентов.

Теперь можно использовать полученное значение A для определения свойств других комплексов того же типа, в которых главным источником сил отталкивания являются электронные октеты атомов азота и углерода. Например, для комплекса, образованного из пиридина и иодистого метила ($\mu=1,41 \cdot 10^{-18}$) в бензоле, $B=3,95 \cdot 10^{-36}$, $a_0=2,24 \cdot 10^{-8}$ см, в то время как $-\Phi_0=3385$ кал/моль.

Внутримолекулярная частота колебаний

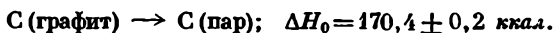
$$\nu_0 = \frac{3}{2\pi a_0} \sqrt{\frac{3|-\Phi_0|}{m^*}} \quad (VII,30)$$

для пиридин-иодметильного комплекса равна $1,96 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹.

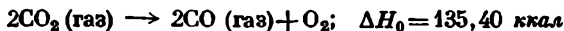
ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В этой главе показано, каким путем можно вычислить энергию диссоциации двухатомной молекулы по зависимости константы равновесия от температуры; ранее, в гл. X, рассмотрен вопрос о том, как та же самая энергия определяется из спектроскопических данных. В некоторых случаях последняя оценка является решающей, в других она должна быть дополнена термодимическими данными. Рассмотрим кратко этот вопрос вновь, используя как спектроскопические, так и термодимические данные.

Из данных, приведенных в табл. 6 гл. X, видно, что до сих пор остается значительная неуверенность в определении энергии диссоциации N_2 , NO и CO. Путем измерения температуры и состава циановых пламен энергия диссоциации молекулы азота была недавно оценена в $224,86 \pm 0,11$ ккал/моль [81]. Комбинируя этот результат со спектроскопическим значением энергии диссоциации молекулы кислорода и величиной изменения энергии при разложении окиси азота (Нернст [14], табл. 4), получим для энергии диссоциации NO значение $149,41$ ккал/моль, что очень близко к верхнему пределу спектроскопической оценки этой величины, приведенной в табл. 6 гл. X. Измерения давления паров графита эффузионным методом Кнудсена при допущении существования в паре двойных молекул углерода приводят к следующему значению теплоты сублимации графита [82]:



Термодимические данные для этого процесса являются сейчас, после многочисленных споров, по-видимому, общепринятыми [83]. Путем сопоставления этого результата со спектроскопическим значением энергии диссоциации молекулы кислорода и данными Нернста и Вартенберга [84] по термической диссоциации двуокиси углерода



можно показать, что энергия диссоциации окиси углерода равна $255,79$ ккал. Эта величина также очень хорошо согласуется с верхним пределом спектроскопической оценки ($255,75$ ккал, табл. 6 гл. X) по методу экстраполяции Бэджа и Шпонер. В табл. 21 собраны принятые в этой книге значения энергий диссоциации двухатомных молекул и радикалов в газовой фазе при абсолютном нуле.

Таблица 21

Энергии диссоциации двухатомных молекул в газовой фазе при абсолютном нуле (ккал/моль)

Молекула	ΔE_0	Молекула	ΔE_0	Молекула	ΔE_0
H_2	103,05	O_2	117,20	HAg	53,0
D_2	104,91	S_2	102,6	HAu	92,0
Li_2	26,3	NO	149,41	HZn	21,0
Na_2	17,5	CO	255,77	HCd	15,5
K_2	11,8	ClBr	52,64	HHg	8,5
Hg_2	1,59	ClJ	49,84	HAi	70,5
F_2	36,8	BrJ	42,27	AgCl	71,7
Cl_2	57,34	HF	134,1	AgBr	59,9
Br_2	45,19	HCl	102,13	AgJ	48,4
J_2	35,67	HBr	85,99	TlCl	87,4
N_2	224,86	HJ	71,3	TlBr	73,8
P_2	115,98	HLi	56,9	TlJ	59,0
As_2	34,3	HCu	69,2		

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ НА АТОМЫ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Используя материалы этой главы и гл. X, можно легко найти энергию разложения многоатомных молекул на атомы. Такого рода вычисления настолько просты, что нет необходимости рассматривать много примеров. Энергии, требующиеся для разложения на атомы молекул воды и аммиака, например, находятся следующим образом:

	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	ΔE_0 114,24
	$2\text{H}_2 \rightleftharpoons 4\text{H}$	206,10
	$\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$	117,20
и, следовательно,	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H} + 2\text{O}$	437,54
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$	218,77
	2) $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	18,32
	$\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$	224,86
	$3\text{H}_2 \rightleftharpoons 6\text{H}$	309,15
и, следовательно,	$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2\text{N} + 6\text{H}$	552,33
	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N} + 3\text{H}$	276,17

В табл. 22 приведены другие данные, причем некоторые из них рассчитаны по теплотам образования [85].

Таблица 22

Энергии разложения на атомы некоторых неорганических молекул в газовой фазе при абсолютном нуле (*ккал/моль*)

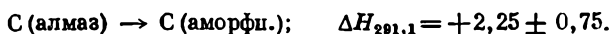
Молекула	ΔE_0	Молекула	ΔE_0	Молекула	ΔE_0
H_2O	218,8	COS	329,6	AsCl_3	181,0
H_2S	174,0	HCN	304,3	AsBr_3	155,4
F_2O	89,9	ONBr	178,3	AsJ_3	99,3
Cl_2O	97,7	SO_2	254,4	As_4	90,8
N_2O	264,0	NO_2	222,2	H_2O_2	252,1
CO_2	382,1	NH_3	276,2	$(\text{CN})_2$	495,0
CS_2	274,1	AsH_3	142,4	N_2O_4	458,1

ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

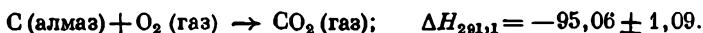
Значения энергий полного разложения органических молекул на атомы в большинстве своем получены из теплот сгорания. Томсен [86] нашел, что теплота сгорания аморфного углерода при 18° С составляет 96,96 *ккал/г-атом*. По данным Берто, эта величина равна 97,65 *ккал/г-атом*. Отсюда



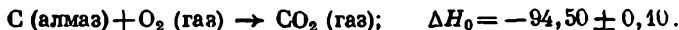
Необходимо отдать должное ранним исследователям, получившим такое хорошее согласие результатов, но в то же время интересной иллюстрацией требований физической химии является то, что это согласие никогда не считалось достаточным. Дальнейшая неопределенность данных связана с изменчивостью свойств аморфного угля по сравнению с постоянством свойств алмаза:



Таким образом, ранние работы имели суммарную ошибку или неопределенность результатов, превышающую 1%:



Более поздняя работа Рота, как показал Россини [85], дает для теплоты сгорания алмаза при этой температуре значение $94,45 \pm 0,10$ ккал. Точность, таким образом, увеличилась в десять раз. После приведения этой величины к значению, которое она должна иметь при абсолютном нуле, получим общепринятый в настоящее время результат:



Приведение теплоты сгорания от наблюдаемого значения при 18° С к ее значению при абсолютном нуле должно всегда проводиться при вычислении точных термохимических данных. Для каждого вещества, принимающего участие в реакции, имеем

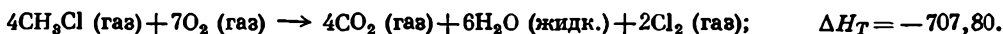
$$H_T = H_0 + (H_T - H_0).$$

Следовательно, изменение теплосодержания, сопровождающее реакцию, равно

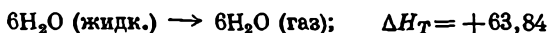
$$\Delta H_0 = \Delta H_T - \Sigma (H_T - H_0), \quad (102)$$

где при суммировании H образующихся веществ считаются обычно положительными. Разность между теплосодержанием чистого вещества при

291,1°К и теплосодержанием при $T=0$ для простых молекул лучше находить статистическим расчетом из спектроскопических констант, а для сложных молекул — по измеренным на опыте теплоемкостям. Данные, приведенные в табл. 23, получены по первому методу. Рассмотрим теперь в качестве примера сгорание газообразного хлористого метила. Согласно данным Томсена, при 291,1° К имеем



Прибавляя сюда теплоту парообразования 6 молей воды при той же температуре



и находя из табл. 23, что

$$\Sigma (H_T - H_0) = 2,79,$$

получим теплоту сгорания хлористого метила до газообразных продуктов при абсолютном нуле. Остальные стадии расчета не нуждаются в пояснениях:

	ΔH_0
$4CH_3Cl + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O + 2Cl_2$	- 646,75
$4CO_2 \rightarrow 4C + 8O$	+ 1528,36
$6H_2O \rightarrow 12H + 6O$	+ 1312,62
$14O \rightarrow 7O_2$	- 820,40
$2Cl_2 \rightarrow 4Cl$	+ 114,68
$4CH_3Cl \rightarrow 4C + 12H + 4Cl$	+ 1488,51
$CH_3Cl \rightarrow C + 3H + Cl$	+ 372,13

Таблица 23

Теплосодержания газов и паров при 291,1° К (кал/моль)

Газ или пар	H _{291,1} - H ₀	Газ или пар	H _{291,1} - H ₀
N ₂	2024	CH ₄	2396
O ₂	2074	CH ₃ Cl	2423
Cl ₂	2144	CH ₃ Br	2467
Br ₂	2214	CH ₃ J	2514
J ₂	2335	CHCl ₃	3390
CO ₂	2124	CCl ₄	3972
H ₂ O	2370	CH ₃ CNO	2979

Результаты применения аналогичных методов расчета к 22 из 120 измеренных Томсеном теплот сгорания органических соединений приведены в табл. 24.

Таблица 24

Энергии разложения на атомы некоторых органических соединений в паровой фазе при абсолютном нуле (*ккал/моль*)

Молекула	Энергия разложения на атомы	
	опытная	рассчитанная
CH ₄	394,3	394,8
C ₂ H ₆	671,6	671,5
C(CH ₃) ₄	1501,8	1501,6
CH ₂ =CH ₂	538,1	538,1
CH ₃ -CH=CH ₂	814,1	814,1
CH≡CH	389,9	389,9
CH≡C-CH ₃	668,7	669,0
C ₆ H ₆ (бензол)	1302,4	1302,6
1, 3, 5 - C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	2126,6	2126,7
CH ₃ Cl	372,1	372,1
CHCl ₃	323,4	323,7
CCl ₄	303,2	303,2
CH ₃ Br	359,4	359,4
CH ₃ I	343,3	343,3
COCl ₂	339,8	339,8
CH ₃ -CHO	647,3	647,3
(CH ₃) ₂ CO	928,5	928,5
(CH ₃) ₂ O	751,5	751,4
CH ₃ OH	479,7	480,4
C ₂ H ₅ OH	757,7	757,1
CH ₃ NH ₂	546,0	546,0
CH ₃ NO ₂	569,8	569,8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ

Для физической химии представляют интерес главным образом такие свойства химических связей, как межмолекулярное расстояние, природа и величина межатомных сил, плотность и распределение электрических зарядов; короче говоря, длина, прочность и полярность связей. Подобно всем другим свойствам связи, перечисленные свойства зависят в первую очередь от природы двух атомов, образующих эту связь, и уже во вторую очередь от природы всех других атомов, которые могут быть одновременно связаны с ними. Здесь будет рассмотрена только энергия связи D , которую можно очень просто определить как энергию, необходимую для разрыва этой связи.

В гомологических рядах энергии разложения на атомы увеличиваются на практически постоянную величину при каждом добавлении к молекуле метиленовой группы $-\text{CH}_2-$. Это очевидно из данных, приведенных в табл. 24, согласно которым разность энергий между соседними членами различных гомологических рядов имеет следующие значения: метан и этан 277,3 ккал/моль, этилен и пропилен 276,0, ацетилен и аллилен 278,8, метиловый и этиловый спирты 278,0 ккал/моль. Все эти разности близки друг к другу и равны в среднем $277,5 \pm 1,5$ ккал/моль. Необходимо отметить, что пределы точности $\pm 1,5$ ккал/моль сравнимы с термохимической поправкой $\Sigma(H_T - H_0)$ и с суммой

ошибок опыта. Следовательно, необходимо проявлять осторожность, решая вопрос о том, действительно ли существует различие между этими величинами. Аддитивность энергий разложения на атомы соединений гомологических рядов отражает одно из самых ранних обобщений термодимии — аддитивность теплот сгорания этих соединений. Томсен [86] нашел, что в гомологических рядах с каждой добавкой к молекуле метиленовой группы теплота сгорания при 291° К возрастает на $158,59 \pm 0,20$ ккал. Эта величина точна настолько, насколько можно оценить поправку, для определения которой необходимо знать теплоемкости метиленовой группы. Постоянство этих разностей позволяет написать

$$D_{C-C} + 2D_{C-H} = 276,13 \text{ ккал,}$$

где D — энергии разрыва связей. Ряд других интересных обобщений можно найти в монографии Томсена.

Проанализируем данные табл. 24, принимая, что для двух соседних членов гомологических рядов энергии различных связей постоянны. Тогда на основании данных для первых двух соединений можно записать

$$\Delta E (\text{CH}_4) = 4D_{C-H}$$

и

$$\Delta E (\text{CH}_3 - \text{CH}_3) = 6D_{C-H} - D_{C-C}.$$

Отсюда легко найти, что D_{C-H} равно 98,6, а D_{C-C} — 80,0. Поступая аналогичным образом с теплотами сгорания несколько более сложных парафинов, можно найти в качестве лучших средних значений величины 98,7 и 79,3.

Для проверки справедливости основного допущения была рассчитана энергия разложения на атомы четвертичного бутана. Она оказалась в хорошем согласии с опытными данными.

Рассмотрим далее ацетилен и аллилен, считая, что одна связь C—C и три связи C—H в метильной группе аллилена имеют те же энергии, что и в этане. Вопрос об энергиях связи C—H и $\text{C} \equiv \text{C}$ в ацетилене пока оставляем открытым. Имеем

$$\Delta E (\text{CH} \equiv \text{CH}) = 2D_{C-H} + D_{C \equiv C}$$

и

$$\Delta E (\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3) = D_{C-H} + D_{C \equiv C} + D_{C-C} + 3D'_{C-H}.$$

Так как D_{C-C} и D'_{C-H} известны, то из этих двух выражений можно найти $D_{C-H} = 96,3$ и $D_{C \equiv C} = 196,7$. Энергия углерод-углеродной связи в бензольном кольце находится подобным же образом из сравнения энергий разложения на атомы бензола и мезитилена, причем для энергий связей в метильной группе используются те же значения, что и в ряду парафинов. Некоторые энергии связей, найденные этим путем, приведены в табл. 25. Многие из них значительно отличаются от энергий связи, предложенных Поллингом [87], главным образом вследствие различия в принятых значениях теплоты сублимации алмаза, а частично по ряду других причин, которые рассматриваются в монографии Поллинга и в настоящей главе этой книги. По Поллингу, энергия углерод-углеродной связи, например в парафинах, олефинах и алкинах, составляет 58,6, 100 и 123 ккал соответственно, в то время как в настоящей книге приняты величины 79,3, 140,5 и 196,7 ккал. Энергии диссоциации связей между атомом кислорода и одновалентными элементами, приведенными в табл. 25, просто равны половине энергий разложения на атомы трехатомных молекул (см. табл. 22). Аналогично энергия связи As—H составляет одну треть энергии разложения на атомы арсина, а энергия связи As—As одну шестую энергии разложения тетраэдрической молекулы As_4 . При оценке D для одновалентной кислород-кислородной связи использовалась только

Энергии связей
(ккал/моль)

Связь	Молекула	Длина связи	Энергия связи	Связь	Молекула	Длина связи	Энергия связи
C—H	Парафины	1,095	98,7	C—N	Амины, нитропарафины	1,472	65,9
C—H	Олефины	1,07	99,4	C≡N	HCN, (CN) ₂	1,158	207,9
C—H	Ацетиленовые, HCN, CHCl ₃	1,064	96,3	O—H	Вода	0,958	109,4
C—H	Бензол	1,084	100,7	O—H	Спирты	0,96	104,7
C—F	CH ₃ F	1,381	116,3	O—O	H ₂ O ₂	1,48	33,3
C—Cl	Алкилхлориды	1,767	76,0	O—F	F ₂ O	1,42	45,0
C—Cl	CCl ₄ и CHCl ₃	1,767	75,8	O—Cl	Cl ₂ O	1,70	48,9
C—Cl	COCl ₂	—	74,4	S—H	H ₂ S	1,346	86,8
C—Br	Алкилбромиды	1,94	63,3	S=O	SO ₂	1,432	125,9
C—I	Алкилиодиды	2,14	17,2	S—Cl	S ₂ Cl ₂	1,99	71,0
C—C	Парафины, (CN ₂)	1,54	79,3	S—S	S ₂ Cl ₂	2,04	69,0
C—C	R·CHO и R ₁ R ₂ CO	1,516	83,8	N—H	NH ₃ , амины	1,008	92,0
C=C	Бензольное кольцо	1,397	116,4	N—N	N ₂ O ₄	1,46	42,5
C=C	Олефины	1,337	140,5	N=O	Нитропарафины	1,22	103,9
C≡C	Ацетиленовые	1,204	196,7	N≡O	NO	1,151	149,4
C—O	Спирты, эфиры	1,43	79,6	As—H	AsH ₃	1,519	47,5
C=O	R·CHO и R ₁ R ₂ CO	1,23	168,7	As—Cl	AsCl ₃	2,161	60,3
C=O	Двуокись углерода	1,160	191,0	As—Br	AsBr ₃	2,33	51,8
C=O	Окись углерода	1,128	255,8	As—J	AsJ ₃	2,54	33,1
				As—As	As ₄	2,43	15,1

теплота образования перекиси водорода: при этом энергия каждой O—H связи в молекуле перекиси водорода принималась равной энергии аналогичной связи в молекуле воды.

Отметим в первую очередь, что, когда два атома соединяются связями различной валентности, энергия связи возрастает в том же направлении, как и валентность. Для углерод-углеродных связей имеем

$$D_{C-C} : D_{C=C} : D_{C \equiv C} \approx 1 : 1,77 : 2,48.$$

Это наблюдается также для углерод-кислородной связи, энергия которой увеличивается от 79,6 ккал в одноатомных спиртах и эфирах до 168,7 ккал в альдегидах и кетонах. Более тщательное рассмотрение этого вопроса показывает, что C—O связи эфиров и спиртов, вероятно, отличаются друг от друга. Почти наверное, такое различие существует между связями C=O в альдегидах и кетонах. Возрастание кратности и энергии связей, как правило, сопровождается уменьшением межатомного расстояния. Однако это наблюдается не всегда. Так, межатомное расстояние в молекуле окиси углерода почти на 1% меньше, чем в молекуле углекислого газа, а энергия диссоциации связи больше почти на 65 ккал.

ОБСУЖДЕНИЕ ВОПРОСА ОБ ЭНЕРГИЯХ СВЯЗЕЙ*

В основу обсуждения проблемы энергии связей можно положить закон аддитивности в алифатических гомологических рядах, за очень малыми исключениями выполняющийся в пределах точности эксперимента.

Предметом обсуждения являются поиски ответа на вопрос, почему этот закон дает столь ошибочные результаты для ароматических и неорганических молекул, если при расчете используются величины, характерные для алифатических соединений. Очевидно, дело заключается главным образом в том, что химическая связь может широко изменять свою природу — от гомеополярной, как в водороде, до ионной, как в хлористом калии.*

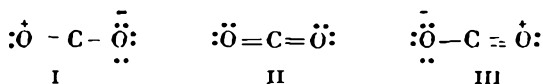
Рассмотрим, например, двойную связь между атомами углерода и кислорода. Энергия этой связи в альдегидах и кетонах равна 168,7 ккал, в то время как энергия этой же связи в двуокиси углерода, где она также, несомненно, двойная, составляет 191,0 ккал. Объяснение этого факта согласно волновой механике уже было дано в гл. IV. Там было показано, что даже для простейшей молекулы характерна не простая одиночная, а сложная волновая функция. Сложную функцию можно построить таким образом, чтобы она учитывала все свойства молекулы. В двухатомной молекуле полная волновая функция является суперпозицией по крайней мере трех волновых функций, каждая из которых одновременно и в различной степени участвует в общем результате:

$$\psi = a\psi_{AB} + b\psi_{A^+B^-} + c\psi_{A^-B^+}.$$

Соотношение величин коэффициентов a , b и c определяет, в какой степени связь имеет ионный или ковалентный характер. Когда b и c равны, то связь, несмотря на наличие ионной компоненты, будет в целом ковалентной. Как показали Полинг, Милликен, Уэланд и другие исследователи, энергия ковалентной составляющей связи приблизительно аддитивна. Отклонения от аддитивности в энергиях связей обусловлены наличием полярных компонент в волновой функции. Так, например, для молекулы двуокиси углерода недостаточно построить волновую функцию, основанную на услов-

* При обсуждении вопроса об энергиях связей автор пользуется понятиями теории резонанса. Критика этой теории дана в ряде работ советских и зарубежных авторов. См., например, Доклад комиссии отделения химических наук АН СССР, 1954. — *Прим. перев.*

ном и полном симметричном расположении 16 валентных электронов. Необходимо еще как минимум включить две другие волновые функции, в которых расположение электронов формально соответствует валентности кислородного атома, равной единице. Таким образом, достаточно трех следующих структур:



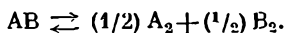
Полинг [87] показал, что решение уравнения Шредингера дает в этом случае минимальное значение энергии молекулы, которое меньше минимума энергии молекулы, имеющей только структуру II. Следовательно, условно можно сказать, что молекула фактически стабилизируется при резонансе различных структур. Так как чисто ковалентные связи в структуре II будут уже обязаны своим существованием резонансу, сопровождающему «обмен» или «торговлю» неразличимыми электронами, то рассмотренный здесь эффект обычно относят к добавочному ионному резонансу.

Пожалуй, самым известным примером резонанса в органической химии является резонанс в молекуле бензола. Если рассчитать энергию, требующуюся для разрыва молекулы бензола на свободные атомы, используя энергии связи алифатических соединений, то она окажется равной 1251,6 ккал/моль. Эта величина равна сумме энергий шести связей C—H трех связей C—C, как в этане, и трех связей C=C, как в этилене. Найденная из опытных данных энергия разложения бензола на атомы равна 1302,4 ккал. Таким образом, резонанс между различными электронными структурами, возможный в молекуле бензола, стабилизирует ее с выигрышем энергии 50,8 ккал. Эта оценка, вероятно, завышена, так как делалась без учета того факта, что расстояние между атомами углерода в бензольном кольце на 0,15 Å короче, чем в этане, и на 0,01 Å длиннее, чем в этилене.

Пользуясь силовыми константами, приведенными в гл. XII, получим исправленное значение энергии резонанса — 26,2 ккал. Эта цифра, которая еще должна быть исправлена с учетом нулевой энергии, лежит довольно близко к 36 ккал, что уже давно рассматривается как экспериментальное значение энергии резонанса молекулы бензола. Детальный расчет этой энергии по методам волновой механики в настоящей книге не рассматривается, так как этот вопрос больше относится к математике или теоретической химии, чем к физической химии.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Пытаясь связать между собою многочисленные экспериментальные данные по энергиям связей в неорганических, алифатических и ароматических соединениях, Полинг [88] в некоторых случаях разделил полную энергию связи на две части, из которых первая отвечает нормальной ковалентной связи и считается аддитивной, а вторая относится к ионному резонансу. Рассмотрим сначала диссоциацию двухатомной молекулы на простые вещества, т. е. на двухатомные молекулы:



Увеличение энергии при реакции в идеальном газе при абсолютном нуле можно выразить через соответствующие энергии диссоциации по уравнению (16), которое в этом случае примет вид

$$\Delta \epsilon = D_{AB} - (1/2)(D_{AA} + D_{BB}). \quad (103)$$

Любую молекулу AB, состоящую из различных атомов, можно считать нормально ковалентной молекулой, если $\Delta \epsilon$ равно нулю. Нетрудно заметить,

что для нормального поведения растворов последнее условие аналогично условию Ван-Лаара, только у него Δu^0 просто соответствовало $s\Delta\varepsilon$, где s — координационное число. Эксперименты показывают, что $\Delta\varepsilon$ изменяется симбатно с дипольным моментом μ , так что отношение $\Delta\varepsilon/\mu$ в тех же единицах, что и принятые в табл. 26, остается равным примерно 24. Объяснение этого факта в рамках классической электростатической теории дается уравнением (104) гл. X, которое применяется к трем энергиям диссоциации, определяющим $\Delta\varepsilon$. При этом, конечно, протонные и электронные заряды, фигурирующие в теории Борна — Гейзенберга, заменяются элементами зарядов $+e$ и $-e$. Согласно этой теории, увеличение энергии при образовании ионного соединения A^+B^- содержит член, пропорциональный величине $(e_A - e_B)^2$. Этот член имеет как раз ту форму, которую Полинг приписывает энергии дополнительного ионного резонанса.

Таблица 26

Значения $\Delta\varepsilon$, рассчитанные по уравнениям (103) и (104)

Молекула	$\Delta\varepsilon$, ккал		$\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед.
	по уравнению (103)	по уравнению (104)	
HCl	21,9	26,3	1,05
HBr	11,4	17,7	0,80
HJ	2,9	10,7	0,39
HLi	-7,8	4,8	—
ClJ	3,3	4,7	—
BrJ	1,8	2,1	0,09

Мы видим, что при соблюдении ряда условий, включающих аддитивность длин связей, энергия диссоциации двух молекул, состоящих из неодинаковых атомов и подчиняющихся уравнению Ми, является средним геометрическим значением энергий диссоциации пар молекул, состоящих из одинаковых атомов. Если аддитивность длин связей принимается за критерий чистой ковалентности, то кажется обоснованным принять за такой же критерий нормальной ковалентности закон среднего геометрического. Можно написать

$$D_{AB}^0 = \sqrt{D_{AA} D_{BB}}, \quad (\text{VII}, 85)$$

где D_{AB}^0 — энергия диссоциации молекулы при условии, что атомы в ней связаны только ковалентными силами. Обозначая через D_{AB} наблюдаемую на опыте энергию диссоциации, для избыточной энергии ионного резонанса получим выражение

$$\Delta\varepsilon = D_{AB} - D_{AB}^0 = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} D_{BB}}. \quad (104)$$

Данные, приведенные в третьем столбце табл. 26, найдены по этому уравнению. Уравнение (104) согласуется с положением об аддитивности длин связей несколько лучше, чем уравнение (103), согласно которому D_{AB}^0 является средним арифметическим D_{AA} и D_{BB} . Возвращаясь вновь к трактовке полярной связи по методу Борна и Гейзенберга, нетрудно показать, что, по их теории, аддитивность длин связей требует, чтобы элемент заряда в молекуле с различными атомами являлся средним геометрическим элементов заряда в молекулах с одинаковыми атомами*.

* Ясно, что Полинг при выводе своей теории не учитывал теории Борна и Гейзенберга. Ранняя теория, описанная в гл. X, используется только для иллюстрации содержания положений Полинга.

Электроотрицательность x определяется как мера притяжения электрона к атому в молекуле. Она отличается от электронного сродства свободных атомов, хотя и меняется симбатно с последним. Таким образом, для хлора электроотрицательность больше нуля, а для калия — меньше. Согласно предположению Полинга, величина $\Delta\varepsilon$, относящаяся к молекуле АВ, пропорциональна $(x_A - x_B)^2$:

$$\Delta\varepsilon = K(x_A - x_B)^2.$$

Значения $x_A - x_B$ для каждой молекулы, выраженные в условных единицах, можно найти из данных табл. 26. Для расчета необходима только эта

Таблица 27

Электроотрицательности (x) атомов в соединениях, определенные при условии, что $(x_A - x_B)^2$ измеряется в электронвольтах

Атом	x	Атом	x	Атом	x	Атом	x
F	1,9	Br	0,7	Si	-0,3	Li	1,1
O	1,4	C	0,4	Be	-0,6	Ca	-1,1
N	0,9	S	0,4	Al	-0,6	Sr	-1,1
Cl	0,9	J	0,3	Mg	-0,9	Na	-1,2
		H	0			Ba	-1,2
		P	0			K	-1,3
		B	-0,1			Rb	-1,3
		As	-0,1			Cs	-1,4

разность. Однако для удобства сопоставления можно приписать связанному водородному атому произвольное значение $x=0$. Построенная таким образом Полин-

гом шкала электроотрицательности приведена в табл. 27. Значения x выбраны в таких единицах, чтобы $\Delta\varepsilon$ было выражено в электронвольтах. Переходя к килокалориям на моль, получим

$$\Delta\varepsilon = 23,0296(x_A - x_B)^2. \quad (105)$$

Из уравнений (104) и (105) можно найти энергию диссоциации двухатомной молекулы, состоящей из различных атомов. Если ее выразить в ккал/моль, то она оказывается равной

$$D_{AB} = \sqrt{D_{AA} D_{BB}} + 23,03(x_A - x_B)^2. \quad (106)$$

Некоторые значения энергий диссоциации, полученные из этого уравнения, сравниваются в табл. 28 с экспериментальными значениями. При этом использованы следующие энергии простых связей между одинаковыми атомами (в ккал): 42,5 (N—N), 33,3 (O—O), 15,1 (As—As) и 79,3 (C—C). Согласно можно считать удовлетворительным, особенно если учесть большое различие рассматриваемых связей. Как правило, рассчитанные величины приблизительно на 5 ккал меньше опытных. Согласие можно улучшить, если электроотрицательность кислорода принята большей на 0,2, а для цезия — меньшей на 0,2.

Таблица 28

Опытные и рассчитанные по уравнению (106) значения энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул

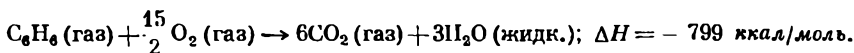
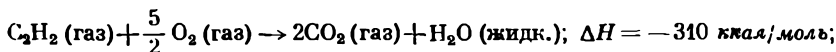
Связь	D_{AB} , ккал/моль	
	опытные данные	рассчитанные значения
As—J	33,1	27
As—H	47,5	40
As—Cl	60,3	52
O—Cl	48,9	49
C—J	47,2	47
C—Br	63,3	61
C—Cl	76,0	73
C—O	79,6	74
N—H	92,0	85
C—H	98,7	94
H—J	71,3	63
H—Br	86,0	80
H—Cl	102,1	96
K—Cl	111	137

Другие взгляды на построение шкалы электроотрицательности были высказаны Мелликоном [89]. Если считать, что при образовании из нейтральных атомов молекул A^+B^- и A^-B^+ выделяются одинаковые количества энергии, то электроотрицательность связанного атома будет прямо пропорциональна сумме его первого ионизационного потенциала и его электронного сродства. Численные данные в обеих шкалах близки между собой [90].

Упражнения

1. Рассчитайте изменение энергии при абсолютном нуле для реакции $2 HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$ в газовой фазе, считая, что частота колебаний молекулы H_2 составляет 4417 см^{-1} и что силовая постоянная одна и та же для всех трех молекул. Имеем $2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2} = \nu_{H_2}$ [] $3 - 1 - (1/\sqrt{2}) = 4417 \cdot 0,025 = 110,4 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, $\Sigma(1/2) h\nu = 157 \text{ ккал/моль } H_2$.

2. Оцените константу равновесия реакции образования бензола из ацетилена $K_p = P_{C_6H_6} / P_{C_2H_2}^3$, используя следующие значения теплот сгорания при $298,1^\circ \text{ K}$:



Метод решения. Следует воспользоваться стандартными значениями энтропий, приведенными в гл. XII. Тогда $\Delta S^\circ = S_{C_6H_6}^\circ - 3S_{C_2H_2}^\circ = 64,531 - 3 \cdot 48,042 = -79,595 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$.

Ответ: $K_p = 4,3 \cdot 10^{78} \text{ атм}^{-2}$.

3. Опишите в общих чертах экспериментальный метод, при помощи которого можно определить константу диссоциации газообразного йодистого водорода на водород и йод при температурах $300 - 600^\circ \text{ C}$. Для этой реакции были получены следующие значения константы равновесия:

t, °C	277	327	377	427	477
K · 10 ²	0,75	1,04	1,35	1,70	2,07

Определите графически тепловой эффект реакции. Какова степень диссоциации HI при 400° C ?

4. Дайте характеристики различным типам связей, встречающимся в химических соединениях. Обсудите типы связей в следующих соединениях: а) нитрате натрия, б) твердом бензоле, в) четыреххлористом углероде, г) уксусной кислоте.

5. Опишите методы определения энергий связей в ковалентных соединениях и обсудите имеющиеся экспериментальные результаты.

6. Покажите, как можно использовать данные измерений плотности пара для определения степени диссоциации. Найдено, что при 100° C и давлении 1 атм соединение с молекулярным весом $208,3$ имеет плотность пара $5,667 \cdot 10^{-8} \text{ г/мл}$. Считая, что соединение диссоциирует на две молекулы, определите степень диссоциации.

7. Объясните, что такое теплота образования химического соединения, и расскажите, как можно определить эту величину для жидкого метилового спирта.

8. Как вы понимаете термин «константа равновесия химической реакции»? Укажите на применение представления о константе равновесия при изучении химического сродства.

Найдите выражение константы равновесия K реакции $2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$ через начальную концентрацию c хлористого водорода и долю разложившегося хлористого водорода x . Если x при 30° C равно $1,3 \cdot 10^{-10}$, то чему равно K ?

9. Покажите, как на основе общих статистических методов рассматривается химическое равновесие $AB \rightleftharpoons A + B$. Какие особенности имеет химическое равновесие, в котором участвуют свободные электроны?

10. Опишите влияние давления и температуры на диссоциацию водяного пара.

11. Объясните, что представляет собой водородная связь или водородный «мостик» и какова его природа.

12. Выведите статистические выражения для константы равновесия химической реакции типа $2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$, если А и В — атомы.

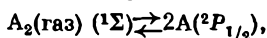
Константа равновесия реакции $2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$ при $25^\circ C$ равна $5 \cdot 10^{-4}$. Если при реакции не выделяется тепло и молярные энтропии водорода и йода при этой температуре в некотором стандартном состоянии составляют соответственно 31,2 и 53,3 *кал/моль·град*, то чему равна молярная энтропия иодистого водорода в том же стандартном состоянии?

13. Объясните, что такое электроотрицательность атомов и каково ее теоретическое значение при описании свойств двухатомной молекулы типа АВ.

14. Какие ограничения затрудняют непосредственное измерение констант равновесия? Укажите, как получить значения констант равновесия: только из термодатских данных или из величин давления пара? Какие принципы можно при этом сформулировать?

15. Как можно измерить состав равновесной смеси орто- и параводорода? Объясните, почему константа равновесия этой реакции отлична от единицы при комнатной температуре и за счет чего происходит ее изменение с температурой.

Считая A^0 (молярную свободную энергию Гельмгольца) равной $-RT \ln f$, где f — полная молекулярная сумма по состояниям, выведите выражение для константы равновесия K_p диссоциации двухатомной молекулы



выразив ее через атомный вес атома А, момент инерции, частоту колебаний и энергию диссоциации молекулы A_2 .

16. Перечислите методы, используемые для определения энергии диссоциации и энергии связей в молекулах. Как можно определить энергию связи в Cl_2 и энергию связи в OH ?

17. Считая, что энергетические уровни линейного гармонического осциллятора задаются уравнением $\epsilon = (n + \frac{1}{2}) h\nu$, выведите выражение для колебательной суммы по состояниям этого осциллятора.

В гипотетическом состоянии, когда колебания совершенно отсутствуют, энергии диссоциации H_2 , D_2 и HD равны между собой. Если массы Н и D относятся, как 1:2, и частота колебаний H_2 составляет 4405 см^{-1} , чему равен тепловой эффект реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ (в предположении, что все молекулы находятся на низшем колебательном уровне)?

Чему равна константа равновесия этой реакции при $100^\circ K$? (При решении можно пренебречь влиянием спина ядра и всеми колебательными состояниями, кроме низшего.)

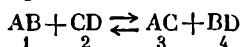
18. Расскажите, что такое гибридизация орбит и какое значение имеет sp^3 гибридизация в структурной неорганической химии.

19. Выведите соотношение между константой равновесия реакции и изменением свободной энергии.

Изменение теплосодержания ΔH^0 и энтропии ΔS^0 при реакции $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$ составляют при $298^\circ K$ соответственно $57,69 \text{ ккал}$ и $25,62 \text{ кал/град}$. Принимая, что теплоемкости при постоянном давлении для Cl_2 и Cl при температурах $298-2000^\circ K$ равны соответственно $8,70 \text{ кал/г-моль·град}$ и $5,00 \text{ кал/г-атом·град}$, рассчитайте: а) ΔH^0 и ΔS^0 реакции при $2000^\circ K$, б) константу равновесия реакции в *атм* при $2000^\circ K$, в) парциальное давление атомарного хлора при $2000^\circ K$ и атмосферном давлении.

20. Рассмотрите основы теории резонанса молекулярных структур и обсудите ее достоинства и недостатки. Каково влияние этой теории на современные взгляды на строение молекул*.

21. Покажите, что константа равновесия газовой реакции



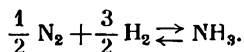
приблизительно выражается уравнением

$$K_p = \left(\frac{M_3 M_4}{M_1 M_2} \right)^{3/2} \frac{I_3 I_4 \sigma_1 \sigma_2}{I_1 I_2 \sigma_3 \sigma_4} e^{-\frac{\Delta F_0^0}{RT}}$$

* При ответе на этот вопрос учтите критику теории резонанса. См. примечание на стр. 907. — *Прим. перев.*

A, B, C, D — атомы (некоторые из них могут быть одинаковы); индексы 1—4 обозначают номера молекул, как показано выше; M — молекулярные веса; I — моменты инерции и σ — числа симметрии; ΔE_0^0 — изменение внутренней энергии при реакции, когда исходные и образующиеся вещества находятся на нижнем энергетическом уровне. Разберите, насколько оправдано такое приближение.

22. Обсудите условия термодинамического равновесия в химических системах. Рассчитайте K_p при 300 и 500° K для реакции



ΔH при 300° K = -11,24 ккал. Молярные энтропии (в кал/моль·град при 300° K и 1 атм) для азота — 45,83; водорода — 31,27; аммиака — 45,96. Молярные теплоемкости при постоянном давлении (считаются постоянными между 300 и 500° K) равны для азота и водорода 6,80 кал/моль·град и аммиака 8,60 кал/моль·град.

23. Используя данные, приведенные в табл. 6 гл. X, покажите, что для равновесия $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr} + \text{H}$ в газовой фазе при 555° K $\Delta E = \Delta E_0 - 7,7$ кал/моль.

24. Расскажите об основах расчета энергии связей в свете спектроскопического значения $\Delta E_0 = 100,2$ ккал для диссоциации $\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}$ и калориметрического значения $\Delta E_0 = 218,8$ ккал для реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O} \cdot$.

ЛИТЕРАТУРА

- Berthollet, Peande St. Gilles; см. Berry A. J., Modern Chemistry, Cambridge, 1946.
- Culdberg, Waage, 1864.
- Bodenstein, Z. physikal. Chem., 13, 56, 1893; 22, 1, 1897; 29, 295, 1899.
- Lewis G. N., Randall, Thermodynamics and the Free Energies of Chemical Substances, McGraw-Hill, New York, 1923. (Есть русский перевод: Льюис и Рэндалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1936.)
- Haber, The Thermodynamics of Technical Gas Reactions, trans. A. B. Lamb, Longmans, 1908.
- Murphy, J. Chem. Phys., 4, 344, 1936.
- Taylor A. H., Crist R. H., J. Amer. Chem. Soc., 63, 1377, 1941.
- Farkas A., Farkas L., Proc. Roy. Soc., A144, 16, 1934.
- Wohl, Kadow, Z. physikal. Chem., 118, 460, 1925.
- Bodenstein, Geiger, Z. physical. Chem., 49, 70, 1904; von Falckenstein, ibid., 33, 270, 1910.
- Bodenstein (см. [3]); Stegmüller, Z. Elektrochem., 16, 85, 1910.
- Naumann, Z. Elektrochem., 16, 199, 1910.
- Bodenstein, Schmidt A., Z. physikal. Chem., 123, 28, 1926.
- Nernst, Z. anorg. Chem., 49, 213, 1906; Briner, Bauer, Rothen, J. Chim. Phys., 23, 788, 1926.
- Giauque, Overstreet, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932.
- Gordon, Barnes, J. Chem. Phys., 1, 692, 1933.
- Holland C., Z. Elektrochem., 18, 234, 1913.
- Nernst, Z. Elektrochem., 22, 37, 1916.
- Bodenstein, Cramer, Z. Elektrochem., 22, 327, 1916.
- Wohl, Kadow, Z. physikal. Chem., 118, 450, 1925.
- Bodenstein, Starck, Z. Elektrochem., 16, 965, 1910.
- Gibson G. E., Heitler W., Z. Physik, 49, 465, 1928.
- Haber, Z. physikal. Chem., 68, 731, 1910.
- Gillespie, Beattie, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4239, 1930.
- Randall, International Critical Tables.
- Giauque, Ashley, Phys. Review, 43, 811, 1931.

27. Saha, *Phil. Mag.*, 40, 472, 1920; Fowler, Milne, *Monthly Notices, R. A. S.*, 83, 407, 1923; Fowler, *Statistical Mechanics*, Chap. XI; Langmuir, Kingdon, *Proc. Roy. Soc.*, A107, 61, 1925.
28. Farkas A., Farkas L., *Proc. Roy. Soc.*, A144, 16, 1934.
29. Rittenberg, Bleackney, Urey, *J. Chem. Phys.*, 2, 48, 1934.
30. Bonhoeffer, Rummel, *Naturwissenschaften*, 22, 45, 1934; Rittenberg, Urey (см. [29]).
31. Topley, Eyring, *J. Chem. Phys.*, 2, 217, 1934.
32. Farkas, *Light and Heavy Hydrogen*, Cambridge, 1935.
33. Farkas, Farkas, Harteck, *Proc. Roy. Soc.*, A144, 481, 1934.
34. Lowry, *Trans. Chem. Soc.*, 75, 212, 1899.
35. Bodenstein, *Z. physikal. Chem.*, 29, 295, 1898.
36. Rowe, Parks, *J. Chem. Phys.*, 14, 383, 1946.
37. Kendrew, Moelwyn-Hughes, *Proc. Roy. Soc.*, A176, 352, 1940.
38. Davies M. M., *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1427, 1938.
39. Von Halban, *Dissertation, Würzburg*, 1909; *Z. physikal. Chem.*, 67, 129, 1909; *ibid.*, 77, 719, 1911.
40. Essex, Gelormini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 882, 1920.
41. Davies W. C., Cox R. G., *Trans. Chem. Soc.*, 614, 1937.
42. Corran, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 605, 1927.
43. Stewart T. D., Fontana B. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 3281, 1940.
44. Ziegler, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 10, 1934; Ziegler, Ewald, *Annalen*, 473, 163, 1929.
45. Wooster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 2156, 1936.
46. Glockler, Peck, *J. Chem. Phys.*, 4, 659, 1926.
47. Darvis, Burrows, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 311, 1936.
48. Cundall, *Trans. Chem. Soc.*, 59, 1076, 1891.
49. Lewis McC. W. C., *A System of Physical Chemistry*, Vol. I, p. 162, Longmans, London, 1923; Mellor J. W., *Chemical Statics and Dynamics*, Longmans, London, 1904.
50. van Hoff, *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry*, Vol. I, 1898, p. 224.
51. Dimroth, *Annalen*, 377, 127, 1910.
52. Dimroth, Mason, *Annalen*, 399, 91, 1913.
53. Meyer, *Annalen*, 380, 231, 1911.
54. Natanson, *Ann. Phys.*, 27, 606, 1886.
55. Cundall, *Trans. Chem. Soc.*, 67, 794, 1895.
56. Schreiber, *Z. physikal. Chem.*, 24, 651, 1897.
57. Giauque, Kemp, *J. Chem. Phys.*, 6, 40, 1938.
58. Benford, Wasserman, *Trans. Chem. Soc.*, 367, 1939.
59. Mooney, Ludlam, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 49, 160, 1929.
60. Polissar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 956, 1930.
61. Blair, Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 4489, 1933.
62. Sakurada, *Z. physikal. Chem.*, B28, 104, 1935.
63. von Elbe, *J. Chem. Phys.*, 2, 73, 1934; Wohl, Pahlke, Wehago, *Z. physikal. Chem.*, B28, 1, 1935.
64. Nernst, *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, Halle, 1918; Fenton, Garner, *Trans. Chem. Soc.*, 694, 1930; Ritter, Simons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 757, 1945; Johnson E. W., Nash, *ibid.*, 72, 547, 1950.
65. Coolidge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 2166, 1928.
66. Latimer, Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1419, 1920.
67. Pauling L., Brookway L. O., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 20, 336, 1934.
68. Moelwyn-Hughes, *Trans. Chem. Soc.*, 1243, 1938.
69. Davies M. M., Jones P., Patnaik D., Moelwyn-Hughes E. H., *Trans. Chem. Soc.*, 278, 1951.

- 69a. Allen G., Caldin E. F., Quart. Rev., 7, 255, 1953.
70. Burnham, Magdin, Trans. Chem. Soc., 606, 1937.
71. Behrends, Z. physikal. Chem., 15, 183, 1894.
72. Briegleb, Lauppe, Z. physikal. Chem., B28, 154, 1935.
73. Ulich, Z. angew. Chem., 44, 750, 1931.
74. Bramley, Trans. Chem. Soc., 109, 11, 434, 1916.
75. Schultze, Z. physikal. Chem., 86, 309, 1914.
76. McLeod, Wilson F. J., Trans. Faraday Soc., 31, 596, 1935.
77. Ley, Grau, Berichte, B58, 1765, 1925.
78. Earp, Glasstone, Trans. Chem. Soc., 1709, 1935.
79. McLeod, Trans. Faraday Soc., 30, 482, 1934; Drucker, Z. physikal. Chem., 92, 309, 1918.
80. Halban, Zimpelman, Z. physikal. Chem., 117, 461, 1925.
81. Thomas N., Gaydon A. G., Brewer L., J. Chem. Phys., 20, 369, 1952.
82. Brewer L., Gilles P. W., Jenkins F. H., J. Chem. Phys., 16, 797, 1948;
Reed R. L., Snedden W., Trans. Faraday Soc., 54, 301, 1958.
83. Rossini F. D., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Vol. 1,
Nat. Bureau of Standards, Washington, 1947.
84. Nernst, Wartenberg, Z. physikal. Chem., 56, 546, 1906.
85. Biechowsky, Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, Reinhold, New York, 1936.
86. Thomsen, Thermochemistry, Longmans, London, 1908.
87. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., p. 53, 131, Cornell, 1945;
Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworth, 2nd ed., 1958.
88. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3570, 1932.
89. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 2, 782, 1934.
90. Pauling, Nature of the Chemical Bond, p. 66, Cornell, 1945.
91. Roth, Richter, Z. physikal. Chem., 170, 123, 1934.

ГЛАВА XXI

РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Ранее уже рассматривались примеры гетерогенных равновесий — термическая эмиссия, эффект Вольта, растворимость и адсорбция. Эта глава посвящена некоторым другим вопросам, а именно описанию простых фазовых переходов и некоторых законов распределения, химическому равновесию в системе с несколькими фазами, образованию гидратов, электродвижущим силам и мембранному потенциалу.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В соответствии с правилом фаз [уравнение (97) гл. VI] число степеней свободы f системы, состоящей из одного компонента, равно $3-p$, где p —

число фаз. Следовательно, однокомпонентная система с одной фазой имеет две степени свободы или две независимые переменные. Ими могут быть любые две переменные из трех: давления, температуры и объема. Это было показано при изучении чистых газовых, жидких и твердых фаз. Однокомпонентная система с двумя фазами имеет только одну степень свободы. Если, например, система содержит жидкую фазу L и газообразную фазу G , то можно произвольно менять температуру, но давление при этом автоматически принимает вполне определенное значение, так как возможно только одно равновесное давление, соответствующее какой-либо данной температуре. В однокомпонентной системе с тремя фазами число степеней свободы равно нулю, т. е. нельзя изменить ни температуру, ни давление без того, чтобы это не вызвало исчезновение одной из фаз. Типичная для такой системы диа-

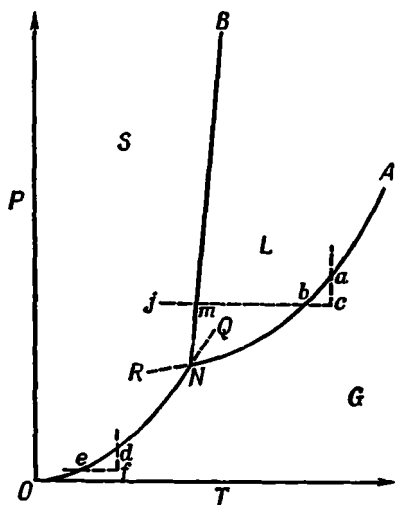


Рис. 1. Зависимость давления от температуры для однокомпонентной системы.

грамма состояния давление — температура изображена на рис. 1. Так как это всего лишь иллюстрация, то шкалы температуры и давления отсутствуют. Площади S , L и G , означающие области существования чистых фаз, ограничены осями координат и линиями раздела — кривой сублимации ON , кривой плавления NB и кривой испарения NA , которая оканчивается в критической точке. Точка s характеризует газообразную систему при определенных температуре и давлении. Так как эта система имеет две степени свободы

(бивариантна), то можно независимо менять температуру и давление. Увеличение давления при постоянной температуре приведет систему в точку a , где появляется жидкая фаза. Если увеличивать давление при постоянной температуре, то в дальнейшем будет происходить простое сжатие жидкости без каких-либо фазовых переходов. Исходя вновь из точки c , можно уменьшать температуру при постоянном давлении до тех пор, пока в точке b вновь не появится жидкая фаза. Дальнейшее понижение температуры при постоянном давлении будет простым охлаждением жидкости до тех пор, пока в точке m не произойдет фазовый переход — жидкость превратится в твердое тело. Дальнейшее понижение температуры при постоянном давлении сводится к простому охлаждению твердого вещества. Если провести линию jc так, чтобы она пересекала ординату при $P = 760 \text{ мм рт. ст.}$, то точки m и b будут называться соответственно точками плавления и кипения. Их положение относительно тройной точки N и критической точки A ясно из диаграммы. Если исходить из точки f , температура в которой ниже температуры в тройной точке, то фазовый переход пар — твердое вещество будет иметь место либо в точке d , либо в точке e в зависимости от того, растет ли P при постоянной T или уменьшается T при постоянном P .

Точки, лежащие на кривых, отвечают многовариантным системам (системам с одной степенью свободы), в которых две фазы сосуществуют при равновесии. Если в такой системе необходимо сохранить две фазы, то можно изменять только одну независимую переменную. Например, если необходимо так изменить состояние системы, представленной на диаграмме точкой b , чтобы в этой системе сохранялись жидкая и газообразная фазы, то можно изменить T лишь при одновременном соответствующем изменении P .

Тройная точка N соответствует инвариантной системе, в которой сосуществуют при равновесии твердая фаза, жидкость и пар. Если увеличить T при постоянном P , то все вещество перейдет в газообразную фазу. Если увеличить P при постоянной T , то вещество перейдет в твердую фазу. Если же изменять только одно давление, не накладывая на изменение температуры каких бы то ни было условий, то исчезнет только газообразная фаза. Изменение состояния будет происходить по кривой плавкости NB , которая показывает зависимость температуры плавления от давления. Наклон этой кривой был использован в гл. XVI для расчета увеличения объема при плавлении. Для галлия и воды кривая NB наклонена влево вследствие того, что объемы этих аномальных твердых веществ больше их объемов в жидком состоянии. Короткие кривые NQ и NR описывают метастабильные равновесия между газообразной фазой и гипотетическим перегретым твердым телом или газообразной фазой и пересохнувшей жидкостью.

До сих пор рассматривалась только одна твердая фаза. Между тем некоторые чистые твердые вещества при нагревании претерпевают фазовый переход из одной кристаллической формы в другую. Кривая сублимации ромбической серы, например, напоминает соответствующую кривую для воды до $366,8^\circ \text{ K}$, после чего появляется переход в моноклиническую серу. Фазовая диаграмма серы приведена на рис. 2. При $393,2 \text{ K}$ моноклиническая сера

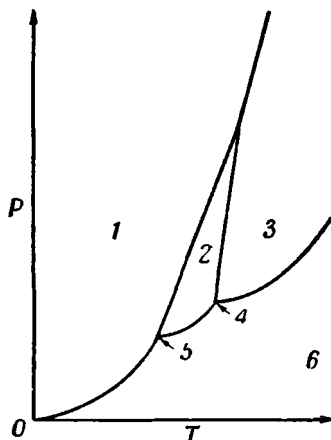


Рис. 2. Однокомпонентная система с двумя твердыми фазами.

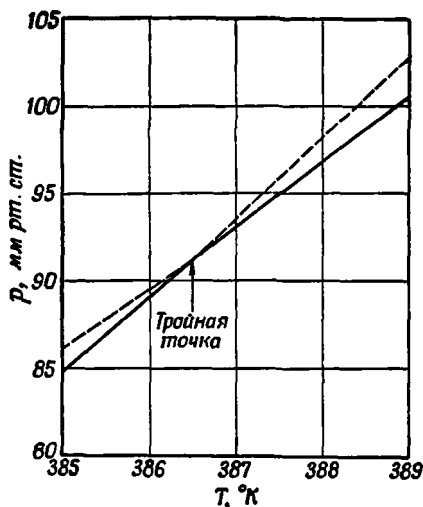
1 — ромбическая сера; 2 — моноклиническая сера; 3 — жидкость; 4 — тройная точка; 5 — точка превращения модификаций; 6 — пар.

плавится. Таким образом, имеются три стабильные инвариантные системы. Одна содержит ромбическую серу, моноклиническую серу и пар, другая — моноклиническую серу, жидкую серу и пар, а третья — ромбическую серу, жидкую серу и моноклиническую серу. Влияние давления на температуру превращения модификаций больше, чем на температуру плавления, так что две верхние кривые пересекаются. Диморфные твердые вещества, такие, как сера и олово, претерпевающие обратимый переход в твердой фазе ниже тройной точки, называются энантиотропными. Другие твердые вещества, например фосфор, однохлористый иод и бензофенон, также диморфны, но у них устойчива лишь одна твердая фаза, так как температура перехода лежит выше температуры плавления; эти вещества называются монотропными.

Правило фаз не указывает, во скольких фазах может существовать данное чистое вещество; ответ на этот вопрос может дать только опыт. Однако при данном числе фаз и компонентов в системе оно позволяет найти число возможных степеней свободы и дает качественное описание системы. Количественное соотношение между различными переменными можно найти при помощи общей термодинамической теории. Так, например, наклоны всех шести кривых зависимости между давлением и температурой, показанных на рис. 2, можно рассчитать через изменения теплосодержания и объема.

КОСВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ

В тройной точке давление пара над твердой фазой равно давлению над жидкостью, и благодаря этому можно найти положение тройной точки по пересечению двух кривых зависимости между давлением и температурой,



установив их относительное расположение с помощью измерений, проведенных ниже и выше тройной точки. Рис. 3 иллюстрирует такой способ нахождения тройной точки иода. Рисунок позволяет установить значение $T_{тр}$, равное $386,5^\circ \text{K}$ и $p_{тр}$, равное $91,4 \text{ мм рт. ст.}$ Кривая давления паров иода системы твердая фаза — пар построена по данным Джюка [1]. Непосредственное определение температуры [2] в тройной точке дает значение $386,7^\circ \text{K}$.

Если давление пара над твердой и жидкой фазами вблизи тройной точки выразить уравнениями

$$\lg p_s = a_s - b_s \lg T - c_s/T \quad (1)$$

и

$$\lg p_v = a_v - b_v \lg T - c_v/T, \quad (2)$$

то для скрытых теплот сублимации и парообразования, при условии что пар подчиняется законам идеальных газов, получим соответственно

$$L_{суб} = 2,303Rc_s - b_sRT \quad (3)$$

и

$$L_{исп} = 2,303Rc_v - b_vRT. \quad (4)$$

Скрытая теплота плавления представляет собой разность между этими величинами:

$$L_{пл} = 2,303R(c_s - c_v) - (b_s - b_v)RT. \quad (5)$$

В частности, значение теплоты плавления в тройной точке находится при подстановке в это уравнение вместо T экспериментального значения $T_{тр}$. В табл. 1 приведено несколько примеров, из которых видно, что найденные

Таблица 1

Данные, полученные при косвенном определении тройной точки и скрытой теплоты плавления

Соединение	Фаза	a	b	c	L, кал/моль		T _{тр} , °K	
					расчетные данные	опытные значения	расчетные данные	опытные значения
J ₂	Твердая	16,255	2,013	3512,3	} 3700	3740	386,5	386,7
	Жидкая	23,4935	5,092	3222				
HCl	Твердая	14,575	2,3577	1171,62	} 498,2	504,0	159,55	159,34
	Жидкая	13,096	2,400	923,7				
H ₂ O	Твердая	11,5041	0,4001	2694,2	} 1399,4	1435,7	273,1	273,11
	Жидкая	20,9586	4,0843	2825,4				
NH ₃	Твердая	14,9769	1,8163	1790,0	} 1422	1426	195,24	195,36
	Жидкая	17,718	3,406	1612,5				
CH ₄	Твердая	10,184	1,0831	554,518	} 230	224	90,2	90,67
	Жидкая	13,903	2,8715	574,582				

таким косвенным путем теплоты плавления хорошо согласуются с измеренными калориметрически.

ДУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Согласно правилу фаз, число степеней свободы f в случае двухкомпонентных систем равно $4-p$. Для установления области существования двухкомпонентной однофазной системы необходимо знать соотношение трех независимых переменных, и для этой цели следует построить объемную модель. Однако если ограничиться рассмотрением систем при постоянной температуре или конденсированных систем, для которых P постоянно, то f окажется равным $3-p$ и полное описание однофазной системы ($p=1$) можно уже провести с помощью двух независимых переменных. Для описания поведения таких систем будет достаточно двумерных графиков. Здесь использован именно этот метод. Пространственные модели какой-либо двухкомпонентной системы можно легко построить из серий таких изотермических или изобарических диаграмм.

ДУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. СОДЕРЖАЩИЕ ГАЗООБРАЗНУЮ И ОДНУ ТВЕРДУЮ ФАЗЫ. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

При смешивании твердого борнеола ($C_{10}H_{17}OH$; $T_{пл}=476^\circ K$) и твердой камфары ($C_{10}H_{16}O$; $T_{пл}=448^\circ K$) в различных пропорциях при какой-либо фиксированной температуре ниже температуры плавления более легкоплавкого компонента равновесное давление изменяется линейно с составом смеси [3]. При постоянной температуре

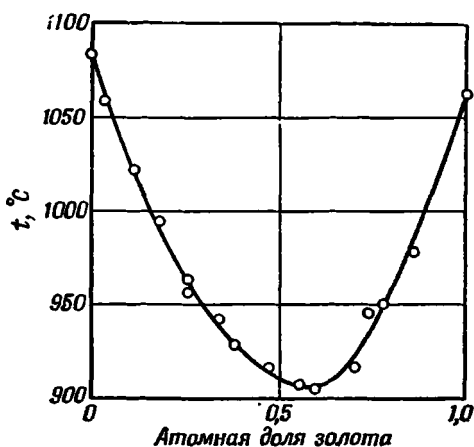
$$P = p_B + p_C = p_B^0 x_B + p_C^0 (1 - x_B) = p_C^0 + (p_B^0 - p_C^0) x_B,$$

где x_B — мольная доля борнеола в твердой фазе, а через p^0 обозначены давления паров над чистыми твердыми компонентами. Подставляя числовые

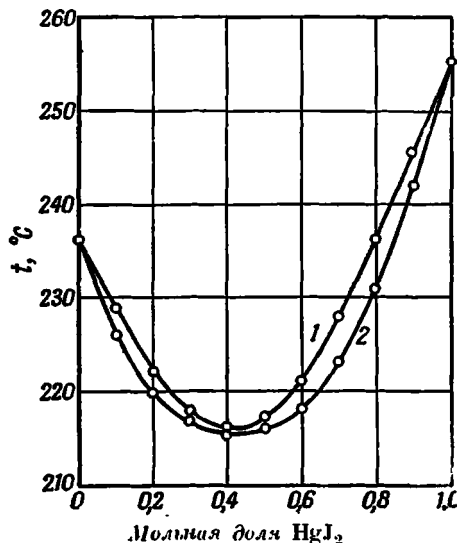
значения [3], получим

$$P_{383^{\circ}\text{K}} (\text{мм рт. ст.}) = 31,6 - 16,5x_{\text{B}}$$

Поведение этой системы аналогично поведению системы, состоящей из жидкого бензола и жидкого дихлорэтана, которая близка к идеальным жидким растворам (гл. XVII). По тем же соображениям систему борнеол — камфара можно рассматривать как идеальный твердый раствор, поскольку нет доказательств того, что в твердой фазе происходит ассоциация или образование комплексов, или же что существует несколько твердых фаз. Так как для такой изотермической двухкомпонентной системы $f=3-p$, то $f=2$ для гомогенных газообразной или твердой фаз и $f=1$ для гетерогенной си-



Р и с. 4. Диаграмма зависимости температуры плавления от состава системы золото — медь.



Р и с. 5. Кривые солидуса и ликвидуса системы HgBr_2 — HgJ_2 .
1 — кривая затвердевания; 2 — кривая плавления.

стемы. Две области существования гомогенных фаз разделяются линией, соответствующей написанному выше уравнению.

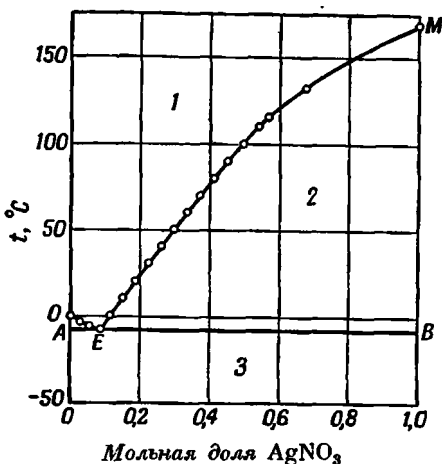
Если сохранять постоянным давление вместо температуры, то вновь $f=3-p$. Следовательно, в изучаемой при атмосферном давлении двухкомпонентной системе можно изменить две независимые переменные для гомогенных фаз ($p=1$), но имеется только одна степень свободы в системе, состоящей из двух фаз ($p=2$). Следовательно, кривая состав — температура должна быть непрерывной, что и наблюдается, например, в случае сплава золото — медь (изученного Робертс-Аустеном и Розе [4]). Соответствующая кривая приведена на рис. 4. Аналогично ведет себя система, состоящая из бромистой и иодистой ртути [5]. Откладывая на графике температуры плавления твердых сплавов как функцию мольных долей компонентов в твердой фазе и температуры затвердевания жидких сплавов как функцию мольных долей компонентов в жидкой фазе, получим в некотором отношении сходные кривые (рис. 5). Эти кривые касаются друг друга в точке минимума. В данном случае снова имеется лишь одна твердая и жидкая фазы. Два химически сходных компонента, таких, как *n*-дихлорбензол и *n*-подхлорбензол, часто ведут себя аналогичным образом. Составы расплава и твердой фазы, находящихся в равновесии, различаются при всех температурах, кроме минималь-

ной. Расплав всегда богаче твердой фазы тем компонентом, который понижает температуру замерзания системы (закон Коновалова).

В системе, состоящей из β -нафтаола и нафталина, температуры замерзания растворов всех составов лежат между температурами, отвечающими точкам плавления чистых компонентов, а в системе, состоящей из *d*-карвоксима и *l*-карвоксима, кривая затвердевания проходит через максимум, отвечающий температуре примерно на 20° выше, чем соответствующая температура плавления любого из чистых компонентов. Эти системы совместно с системой типа медь — золото соответствуют случаям идеального раствора, а также положительного и отрицательного отклонений от него точно так же, как три системы жидкость — пар, рассмотренные в гл. XVII. Система может быть полностью разделена на составляющие ее компоненты фракционированной кристаллизацией только в том случае, когда кривая температура — состав не проходит через минимум или максимум.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ. ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СМЕСИ

Рассмотрим конденсированные двухкомпонентные системы, в которых твердые фазы компонентов взаимно нерастворимы. Тогда возможны три фазы: твердый компонент I, твердый компонент II и жидкая фаза. Так как $f = 3 - p$, то фазовая диаграмма должна содержать инвариантную точку, соответствующую существованию трех фаз. На рис. 6 изображены температуры плавления и замерзания системы нитрат серебра — вода при атмосферном давлении [6] как функции мольной доли соли. Точка *O* на шкале *t* соответствует температуре замерзания чистой воды, а точка *M* — температуре плавления ромбической модификации нитрата серебра. Кривая *OE* показывает, как понижается температура замерзания воды при добавлении нитрата серебра. Кривая *ME* показывает влияние добавок воды на температуру затвердевания нитрата серебра. Эти кривые пересекаются в эвтектической точке *E*, которой соответствует температура $-7,3^\circ \text{C}$ и мольная доля соли 0,08468. Отношение числа молей воды к числу молей соли в эвтектической точке, равное 10,81 не отвечает составу какого-либо простого соединения. Твердая фаза, существующая в эвтектической точке, при рассматривании под микроскопом оказывается просто смесью, а не твердым раствором. Эвтектическая точка в конденсированной двухкомпонентной системе, содержащей воду, часто называется криогидратной точкой. При охлаждении ненасыщенного раствора, в котором мольная доля соли меньше 0,08468, первые кристаллы, появляющиеся при пересечении линии *OE*, оказываются льдом. Дальнейшее охлаждение приводит к выпадению кристаллической соли. Область *OAE* соответствует системе лед плюс насыщенный раствор. При охлаждении раствора, который богаче солью, чем эвтектическая смесь, из раствора вначале выпадают кристаллы нитрата серебра. Область *MEB*



Р и с. 6. Диаграмма состояния системы нитрат серебра — вода.

1 — ненасыщенный раствор; 2 — кристаллическая соль AgNO_3 + насыщенный раствор; 3 — лед + кристаллическая соль AgNO_3 .

соответствует области существования гетерогенной системы, состоящей из твердой соли и насыщенного раствора. Дальнейшее охлаждение этой системы приводит к выпадению кристаллов льда. Положение горизонтальной линии AB показывает, что лед не может находиться в равновесии с твердой солью нитрата серебра при температурах выше $-7,4^\circ\text{C}$ или что водный раствор нитрата серебра не может быть в равновесии со льдом или кристаллической солью при любой температуре ниже $-7,4^\circ\text{C}$. Вследствие большого различия температур плавления льда и твердых солей криоскопические кривые обычно сильно асимметричны. Однако, когда два компонента очень сходны химически, а их температуры плавления мало отличаются друг от друга, эвтектическая кривая может быть почти симметрична. Это наблюдается, например, в случае системы, состоящей из *n*-толуидина ($T_{\text{пл}}=316,5^\circ\text{K}$) и *o*-нитрофенола ($T_{\text{пл}}=317,3^\circ\text{K}$).

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ; КОНГРУЭНТНАЯ ТОЧКА ПЛАВЛЕНИЯ

Отклонения от нормального вида эвтектической кривой для двухкомпонентной системы служат признаками существования молекулярных соединений. Так, например, отклонения наблюдаются в системе, состоящей из

фенола и *n*-толуидина (рис. 7). В этой системе появляются две эвтектические точки E_1 и E_2 , а также точка максимума температуры M , в которой жидкость при затвердевании образует твердую фазу с тем же составом, соответствующим молярной доле, равной половине. Очевидно, вся диаграмма может рассматриваться как состоящая из двух половин: левая соответствует нормальному эвтектическому поведению системы, состоящей из твердого вещества A и соединения AB , а правая — из соединения AB и компонента B . Такое деление диаграммы не является гипотетическим, так как соединение AB можно легко получить, смешав компоненты A и B в эквимолекулярном отношении и нагрев смесь для облегчения химического процесса, который всегда протекает более гладко в жидкой фазе. Таким образом, две половины кривой можно исследовать отдельно. Это важно для доказательства того, что AB представляет собой определенное химическое соединение, свойства

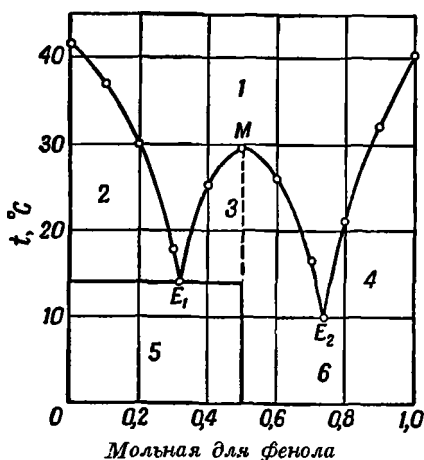
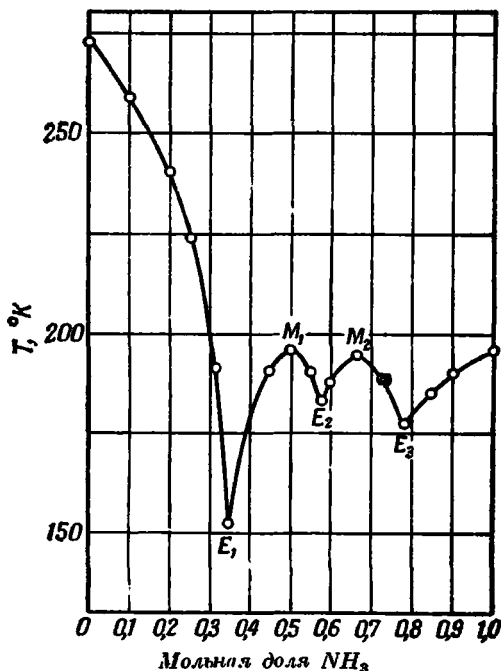


Рис. 7. Диаграмма состояния системы *n*-толуидин — фенол.

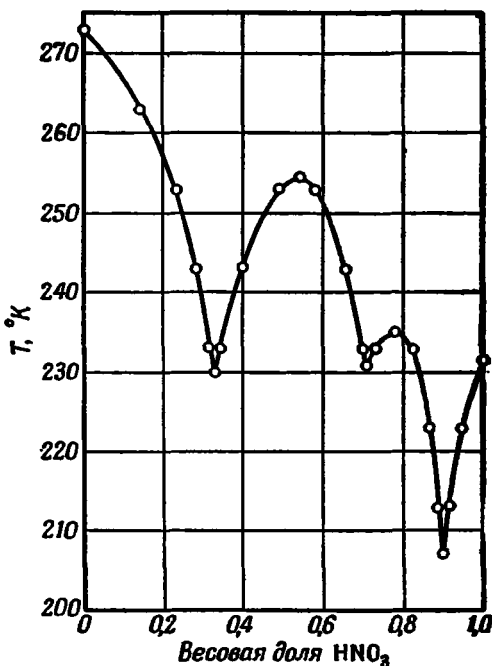
1 — жидкость; 2 — жидкость + твердое в-во A ; 3 — жидкость + твердое в-во AB ; 4 — жидкость + твердое в-во B ; 5 — твердое в-во A + твердое в-во AB ; 6 — твердое в-во B + твердое в-во AB .

которого отличны от свойств механической эквимолекулярной смеси A и B .

Аналогичный анализ для системы аммиак — вода обнаруживает три эвтектические точки и две конгруэнтные точки плавления M_1 и M_2 , которые указывают на образование кристаллических соединений $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ (рис. 8). Для первого из них можно было бы написать в ионной форме $(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)$ подобно тому, как пишется $\text{Na}^+(\text{OH}^-)$ для кристаллической гидроокиси натрия. Второе твердое соединение, если оно имеет ионный характер, очевидно, можно представить в виде $(\text{NH}_4^+)_2\text{O}^{2-}$ аналогично $(\text{Na}^+)_2\text{O}^{2-}$. Термический анализ двухкомпонентной системы, состоящей из азотной кислоты и воды (рис. 9), доказывает образование двух кристаллических соединений $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последнее соединение, несомненно,



Р и с. 8. Кривая зависимости температуры плавления от состава для системы H_2O и NH_3 .



Р и с. 9. Кривая зависимости температуры плавления от состава системы H_2O и HNO_3 .

пнное с примерной структурой $(H_3O^+)(NO_3^-)$; однако его детальную структуру можно определить только с помощью рентгеновского анализа. Химический состав некоторых гидратов, доказанный с помощью измерения температур замерзания, приведен в табл. 2, где n — число грамм-молей воды, приходящихся на один моль безводного соединения.

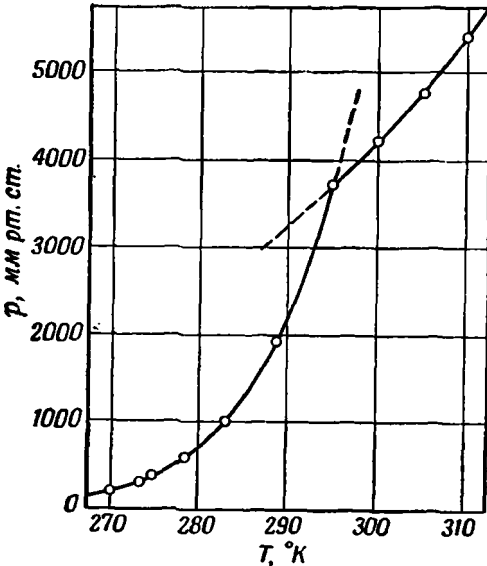
Таблица 2

Химический состав некоторых кристаллогидратов
(X в кванцах обозначает щелочной металл, TI или NH_4)

Соединение	n	Соединение	n	Соединение	n
HF	1,	KOH	1, 2, 4	FeCl ₃	2, 2,5, 3,5, 6
HCl	1, 2, 3	Na ₂ S	6, 9	Ca(NO ₃) ₂	4
HBr	1, 2, 3, 4	MgCl ₂	2, 4, 6, 8, 12	Sr(NO ₃) ₂	4
HJ	2, 3, 4	CaCl ₂	1, 2, 4, 6	CuSO ₄	3, 5
HClO ₄	1, 2, 2,5, 3, 3,5	SrCl ₂	2 6	NiSO ₄	2, 6, 7
LiJ	1, 2, 3	BaCl ₂	2	ZnSO ₄	1, 6, 7
NaCl	2	ZnCl ₂	1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 4	Al ₂ (SO ₄) ₃	18
NaJ	2	BaJ ₂	2 6	AlX(SO ₄) ₂	24
NaOH	1, 2, 3,5, 4, 5, 7	SrJ ₂	2 6	Tb(SO ₄) ₂	4, 9

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ГАЗООБРАЗНОЙ И ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Такие системы имеют 4— p степеней свободы. Если, например, необходимо описать точное состояние системы в виде одной гомогенной газообразной фазы ($p=1$), то следует указать температуру T , давление P и состав. Последний можно выразить через c_2 — концентрацию компонента, присутствующего в меньшем количестве. Очевидно, что до тех пор, пока система существует только в виде газообразной фазы, эти три переменные можно изменять произвольно. Чтобы описать точное состояние системы, содержащей, кроме газообразной фазы, еще и одну гомогенную жидкую фазу ($p=2$), необходимо указать две независимые переменные.



Р и с. 10. Критическая точка гидрата хлористого метила.

ре, возникает вторая гомогенная жидкая фаза. Эта фаза, хотя и представляет собой разбавленный раствор воды в жидком галогенопроизводном, рассматривается здесь так, как будто бы она была чистой жидкостью, подчиняющейся закону изменения давления пара

$$\lg p_2^0 = a^0 - b^0 \lg T - c^0/T. \quad (\text{XVI}, 1)$$

Максимальная концентрация галогенопроизводного в растворе находится подстановкой значения p_2^0 вместо p_2 в уравнении (18) гл. XVII. В результате получается уравнение

$$\lg c_2^0 = (a^0 - a) - (b^0 - b) \lg T - (c^0 - c)/T. \quad (6)$$

Здесь c_2^0 — это концентрация галогенопроизводного в водном растворе, который находится в равновесии с жидким галогенопроизводным. Система в целом содержит три фазы и, следовательно, является моновариантной. Поэтому независимо можно изменять либо T , либо c_2^0 , но не обе переменные одновременно. Кривая давление — температура для этой системы изображена на рис. 10 (верхняя кривая) [7].

Когда $p=3640$ мм рт. ст., а $T=293,55^\circ$ К, появляется твердая фаза, представляющая собой кристаллогидрат хлористого метила. Теперь одновре-

Для иллюстрации этого положения можно рассмотреть системы, содержащие галогенопроизводные метана и воду. Эти системы подчиняются закону Генри. Было найдено, что значение логарифма константы Генри изменяется с температурой по уравнению

$$\lg (p_2/c_2) = a - b \lg T - c/T, \quad (\text{XVII}, 18)$$

где a , b и c — константы. Безразлично, какую из переменных p_2 , c_2 или T считать независимой. Если две из них указаны, третья становится точно фиксированной. Использование этого уравнения для определения абсолютной энтропии, теплоемкости и теплосодержания растворяемых в воде веществ рассмотрено в гл. XVII. Когда при данной постоянной температуре давление p_2 возрастает до величины p_2^0 , очень близкой к давлению пара над чистым жидким галогенопроизводным при той же температу-

менно существуют четыре фазы: пар, жидкий раствор хлористого метила в воде, жидкий раствор воды в хлористом метиле и кристаллогидрат. Таким образом, точка пересечения кривых соответствует инвариантной системе, а следовательно, в этой точке нельзя изменить температуру, давление или состав системы без того, чтобы не исчезла одна из фаз. Очевидно, что при всех температурах выше $293,55^\circ \text{K}$ кристаллогидрат не может существовать, как бы ни было велико давление. По этой причине точка пересечения кривых иногда рассматривается как критическая точка кристаллогидрата. Нижняя кривая отвечает равновесному соотношению давление — температура для моновариантной системы, содержащей пар, жидкий раствор хлористого метила в воде и кристаллогидрат.

Применяя в качестве постоянных в уравнении (6) величины, относящиеся к системам с общим давлением в 1 атм , можно найти, что растворимость жидкого подистого метила, выраженная в молях на один литр раствора, определяется уравнением

$$\lg c_2^0 = -110,78 + 37,621 \lg T + 4823/T. \quad (6a)$$

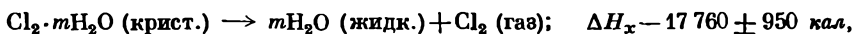
Оно указывает на существование минимума растворимости, равного $0,0973$ молей в литре при $295,2^\circ \text{K}$. Этот хорошо известный эффект наблюдался для растворов жидкостей в воде [8], в частности галогеноалкилов [9] и углеводородов [10].

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ГАЗОБРАЗНОЙ И ДВУМЯ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ

Если нижнюю кривую на рис. 10 продолжить дальше, чем показано на диаграмме, то достигается вторая инвариантная точка, в которой появляется лед. В этой точке сосуществуют четыре фазы: пар, жидкий раствор, кристаллогидрат и лед. Такая точка показана на рис. 11, который описывает систему хлор — вода (Розебум [11]). Верхняя кривая определяет равновесное соотношение давление — температура в системе, состоящей из трех фаз: пара, жидкого раствора и кристаллогидрата. Она описывается уравнением

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 16,5755 - (3834 \pm 208)/T.$$

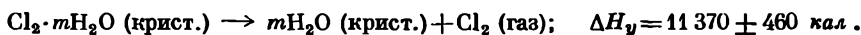
Не входя во все детали доказательства с помощью химических потенциалов, можно принять, что соответствующее этому уравнению изменение теплосодержания относится к следующему процессу:



где m — неизвестное число молекул воды в гидрате. Нижняя кривая на рис. 11 воспроизводит равновесие давление — температура в системе, состоящей из пара, льда и кристаллогидрата. Ей соответствует уравнение

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 7,5005 - (1395 \pm 101)/T.$$

Вновь опуская подробности, можно показать, что оно будет относиться к простому процессу



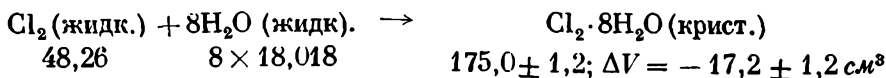
После вычитания найдем, что

$$\Delta H_x - \Delta H_y = mL,$$

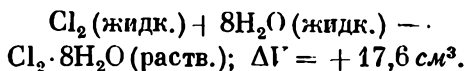
где L — скрытая мольная теплота плавления льда. Принимая для L значение $1435,7 \text{ кал}$, соответствующее точке плавления, получим, что $m = 7,92 \pm \pm 0,98$. Этот пример иллюстрирует один из многих остроумных методов, раз-

работанных Форкраном (см. [12]) для определения состава гидратов подобного рода.

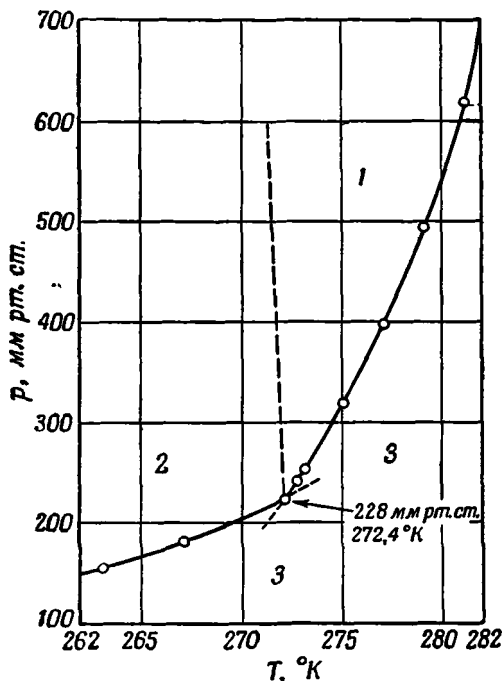
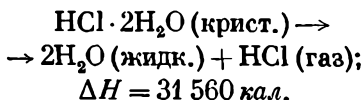
Розебум нашел, что плотность кристаллогидрата при 0° С равна $1,299 \pm 0,009 \text{ г/см}^3$. Таким образом, из известных плотностей жидкого хлора и воды можно определить изменение объема



Наблюдаемое сжатие является несколько неожиданным, тем более что плотность жидкой системы, содержащей хлор и воду в мольном отношении 1:8, равна только $1,024 \text{ г/см}^3$, так что расширение при образовании раствора будет равно



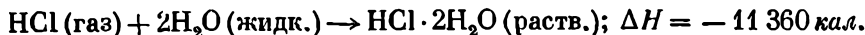
Таким образом, фактическое сжатие при образовании кристаллогидрата из жидкой смеси того же состава составляет около 35 см^3 . Метод Форкрана приводит к результатам, которые, как это будет показано в дальнейшем, полностью подтверждаются в случае гидратов хлора. Было бы, однако, ошибочным применять его без всяких изменений к разложению ионных кристаллов. Рассмотрим в качестве примера кристаллический дигидрат хлористого водорода. Из данных Розебума по равновесному давлению системы найдем следующее приближенное значение теплового эффекта при температурах между 250 и 255° К:



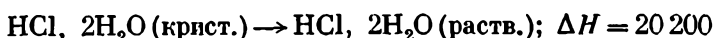
Р и с. 11. Система хлор — вода.

1 — водный раствор + кристаллический гидрат;
2 — лед + кристаллический гидрат; 3 — пар.

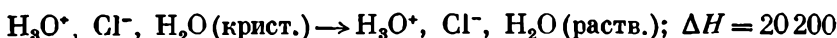
Пренебрегая разницей в температурах между этой системой и системой, в которой происходит растворение газообразного хлористого водорода в воде, получим:



Следовательно,



Если бы состав гидрата не был известен заранее, то применение метода Форкрана привело бы к значению $m=14$. В настоящем случае можно более правильно записать происходящий процесс в следующем виде:



Эта форма записи позволяет показать, что оба иона имеют заряд независимо от того, в какой из фаз они находятся. Изменение энергии может теперь рас-

смагиваться или как результат изменения структуры кристаллической решетки, или как затрата энергии, необходимой для перехода молекулы воды от колебаний к вращению (гл. VII).

СТРУКТУРА ГИДРАТОВ ЛЕГКО СЖИЖАЕМЫХ ГАЗОВ

В обзоре Шредера [12] приведены результаты работ за целое столетие по гидратам легко сжижаемых газов, начиная с их открытия Деви и включая классические исследования Фарадея, Розебума, Таммана, Виллара и Форкрана. В последнее время такие гидраты изучались Клауссеном [13], который объяснил свои результаты на основе молекулярной модели, и Штакельбергом [14], который исследовал их с помощью рентгеновских лучей и других методов. Из результатов этих работ, отличающихся в деталях, но в основном подтверждающих друг друга, следует, что растворенное вещество, образующее гидраты, занимает ячейки в тетраэдрической структуре льда, причем каждая ячейка окружена определенным числом s молекул воды, а каждая из последних в свою очередь сохраняет свое координационное число равным 4. Этот интересный и неожиданный вывод трудно представить себе наглядно без соответствующих моделей. Для примера рассмотрим образованные растворенными веществами гидраты с координационным числом 20. На рис. 12 изображена модель, из которой видно, как 20 молекул воды располагаются вокруг молекулы растворенного вещества. Каждая из молекул воды непосредственно связана с четырьмя другими молекулами H_2O , причем три из них находятся в координационной сфере, а одна вне ее. Без значительного искажения расстояний и углов, характерных для чистого льда, структура образует правильный додекаэдр, поверхность которого состоит из равных плоских пятиугольников.

Штакельберг показал далее, что эти гидраты можно, вероятно, классифицировать по группам согласно формулам $M \cdot 6H_2O$, $M \cdot 8H_2O$ и $M \cdot 17H_2O$ и величинам $\Delta H_{\text{гидрат}}$, равным 15 000, 19 000 и 31 500 кал соответственно. Оказалось, что эта классификация гидратов подтверждается независимой классификацией, основанной на величинах теплот выделения растворенного вещества из раствора.

Изметим кратко четыре положения, нуждающиеся в разъяснении.

1. При расчете энергии решетки гидратов, образованных таким способом, необходимо рассматривать взаимодействие молекул воды в оболочке с растворенным веществом как дополнительное, а не как заменяющие другие взаимодействия этих молекул.

2. 28 молекул воды, образующих оболочку соединения с формулой $M \cdot 17H_2O$, составляют четыре равных шестиугольника и 12 равных пятиугольников. Переходя к еще большим углублениям, получим вполне правдоподобную структуру поверхности льда без каких-либо, как это было раньше, свободных валентностей.

3. В мелких кристаллах некоторые молекулы воды в координационной оболочке связаны с тремя, а другие с двумя молекулами воды. Проверка моделей до $s=12$ показывает, что число взаимодействий молекул воды между собой в оболочке составляет $(3/2)(s-2)$.

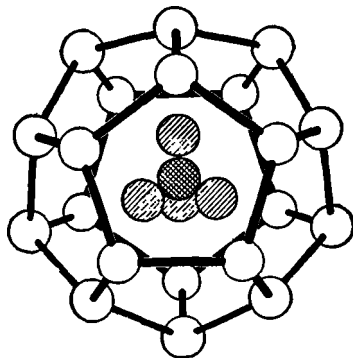
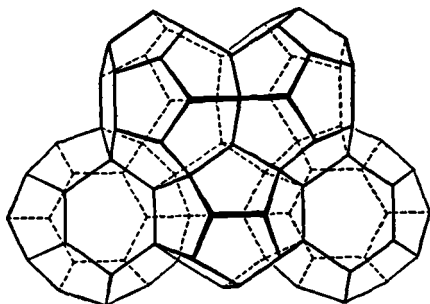
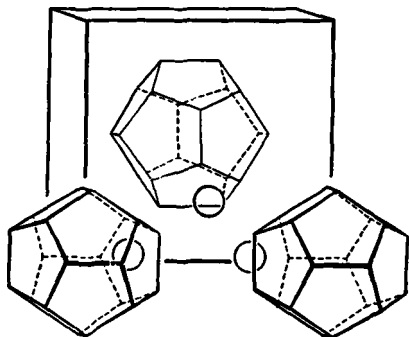


Рис. 12. Схема кристалла $CH_3Cl \cdot 8H_2O$. Координационное число 20.

4. Интегральное стехиометрическое отношение в формуле, представляющей кристаллогидрат, может быть весьма большим. Рентгенографические исследования кристаллогидрата хлора (Полинг и Мэрч [15]) показывают, что элементарная ячейка представляет собой объемноцентрированный куб, центр и восемь углов которого заняты правильными додекаэдрами из молекул воды. В центре каждого додекаэдра расположена молекула хлора,



Р и с. 13. Додекаэдр из атомов кислорода, окруженный четырьмя из 12 14-гранниками [15].



Р и с. 14. Додекаэдры из кислородных атомов у двух углов и объемного центра элементарной ячейки с тремя дополнительными атомами кислорода, необходимыми для полноты структуры.

как показано на рис. 12, а сам он окружен 12 14-гранниками, как показано на рис. 13 и 14. Согласно этому, стехиометрическая формула гидрата — $6\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cl}_2 \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.

РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Хорошо известная реакция получения окиси кальция из карбоната кальция при нагревании в печи



является простым и тщательно исследованным примером гетерогенного равновесия. Гетерогенные равновесия будут рассмотрены с применением общих условий равновесия, заключающихся в том, что химический потенциал каждого вещества, которое существует в газовой фазе, должен равняться его химическому потенциалу в кристалле и что в гомогенной газовой фазе сумма химических потенциалов исходных веществ должна быть равна сумме химических потенциалов продуктов реакции. Для реакции в гомогенной газовой фазе



получим (написав $\mu = \mu^0 + kT \ln p$ для каждого вещества) константу равновесия K , равную

$$K = p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CaCO}_3} = e^{- (\mu_{\text{CaO}}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0) / kT}, \quad (8)$$

где μ^0 — химический потенциал компонента при давлении, равном единице, и температуре T . Опыт показывает, что в газовой фазе содержатся ничтожно малые количества паров окиси кальция и карбоната кальция, так что общее

давление системы фактически определяется давлением углекислого газа:

$$P = p_{\text{CaCO}_3} + p_{\text{CaO}} + p_{\text{CO}_2} \approx p_{\text{CO}_2}$$

Положим далее, что крайне малые давления паров CaO и CaCO₃ являются равновесными давлениями для этих чистых твердых веществ при температуре T . Константа равновесия, таким образом, будет равна

$$K = (p_{\text{CaO}}^0 / p_{\text{CaCO}_3}^0) P.$$

Наконец, так как твердая двуокись углерода не существует при всех тех температурах, при которых изучалась эта система, то гетерогенное равновесие сводится к двум условиям, соответствующим уравнениям

$$\mu^0(\text{CaCO}_3, \text{газ}) + kT \ln p_{\text{CaCO}_3}^0 = \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{крист}}$$

и

$$\mu^0(\text{CaO}, \text{газ}) + kT \ln p_{\text{CaO}}^0 = \mu_{\text{CaO}}^{\text{крист}}$$

Следовательно, исключая величины p^0 , получим для общего давления системы выражение

$$P = \exp \left\{ - [\mu_{\text{CO}_2, \text{газ}}^0 + \mu_{\text{CaO}}^{\text{крист}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{крист}}] / kT \right\}. \quad (9)$$

Логарифмируя и переходя к мольным величинам, имеем для любой температуры

$$\Delta G^0 = G_{\text{CO}_2}^0 + G_{\text{CaO}} - G_{\text{CaCO}_3} = -RT \ln P.$$

Чтобы найти выражение для ΔG^0 , используем надежные термодинамические данные для комнатных температур, полученные Бергто, Томсенем и Форкраном, точные величины теплоемкостей трех реагентов при различных температурах и некоторые экспериментальные данные для давлений разложения, например давление в 1 атм, соответствующее температуре $T = 1171^\circ \text{K}$ [16]. В результате получим следующее выражение [17] для давления разложения как функции температуры: $\lg P$ (мм. рт. ст.) = $7,162 + 1,6797 \lg T - 1,5048 \cdot 10^{-3} T + 0,1503 \cdot 10^{-6} T^2 - 9212,4/T$. Из этого уравнения следует, что при $298,16^\circ \text{K}$

$$\Delta G^0 = -RT \ln P (\text{атм}) = 31\,258 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = 42\,600 \text{ кал/моль}$$

и

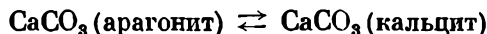
$$\Delta S^0 = (\Delta H - \Delta G^0) / T = 38,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Заметим, что равновесное давление системы при этой температуре составляет $1,175 \cdot 10^{-23}$ атм, и именно потому, что эта величина много ниже давления углекислого газа в атмосфере, известняк устойчив при обычных условиях. Пользуясь этими результатами и величинами стандартных энтропий двух твердых веществ, можно вычислить стандартную энтропию газообразной двуокиси углерода:

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S_{\text{CaO}} + S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{CaCO}_3} \\ 38,05 &= 9,50 + S_{\text{CO}_2}^0 - 22,3. \end{aligned}$$

Таким образом, $S_{\text{CO}_2}^0 = 50,85$ кал/моль·град при 1 атм и $298,16^\circ \text{K}$; это значение находится в хорошем согласии с величинами, найденными непосредственно (гл. XI).

Интересно отметить, что для реакции в твердой фазе при стандартных условиях



соответствующие константы составляют: $\Delta H = 30$ кал/моль; $\Delta S^0 = 0,74$ кал/моль · град; $\Delta G^0 = -190$ кал/моль; $\Delta V^0 = -2,75$ см³/моль. Следовательно, при нормальных условиях кальцит является более устойчивой формой кристаллического карбоната кальция, и поэтому кальцит должен превращаться в арагонит. Скорость этого превращения неизвестна.

При высоких давлениях [17] более устойчивой формой может стать арагонит.

Установим связь между найденным на опыте изменением теплосодержания при гетерогенной реакции и изменением теплосодержания при гомогенной газовой реакции, которое в данном случае не удастся определить. Можно показать, что

$$\Delta H (\text{гетерогенн.}) = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = H_{\text{CO}_2}^0 + H_{\text{CaO}}^{\text{крист}} - H_{\text{CaCO}_3}^{\text{крист}}$$

Как следует из уравнения (8),

$$\Delta H (\text{гомогенн.}) = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = H_{\text{CO}_2}^0 + H_{\text{CaO}}^0 - H_{\text{CaCO}_3}^0$$

Следовательно,

$$\Delta H (\text{гомогенн.}) = \Delta H (\text{гетерогенн.}) + L_{\text{CaO}} - L_{\text{CaCO}_3},$$

где L — скрытая теплота сублимации. Грубая теоретическая оценка дает для окиси кальция, как показано в гл. XIII, значение $L = 184$ ккал. В случае карбоната кальция такой оценки пока еще сделать нельзя. Для карбоната кальция L , вероятно, имеет меньшую величину.

С точки зрения правила фаз настоящая система является системой из двух компонентов, в качестве которых обычно берутся CaO и CO₂. Состав твердых фаз является полностью определенным, когда количества обоих этих компонентов известны, так как избыток одного из них будет определять количество кристаллического CaCO₃. Когда имеются в наличии все три фазы — твердая CaO, твердый CaCO₃ и газообразная CO₂, система инвариантна и сходна с рассмотренной в предыдущем разделе системой, содержащей кристаллогидрат хлора, лед и пар.

РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Газообразный водород растворяется в расплавленных щелочных металлах и реагирует с ними; при этом выделяется тепло и образуются кристаллические гидриды. С другой стороны, при нагревании кристаллических гидридов они разлагаются на газообразный водород и жидкий металл. Как и в случае разложения карбоната кальция, каждой температуре отвечает определенное давление разложения P , которое равно сумме трех парциальных давлений. Так, например, для гидрида натрия

$$P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{Na}} + P_{\text{NaNH}_2}$$

Гомогенное газовое равновесие



определяется равенством химических потенциалов

$$2\mu_{\text{NaNH}}^0 + 2kT \ln p_{\text{NaNH}} = 2\mu_{\text{Na}}^0 + 2kT \ln p_{\text{Na}} + \mu_{\text{H}_2}^0 + kT \ln p_{\text{H}_2}$$

Если допустить, что парциальные давления металла и его гидрида в равновесном паре равно давлению насыщенного пара расплавленного металла и кристаллического гидрида при этой температуре, то для двух из трех химических потенциалов можно использовать простые выражения и написать

$$2\mu_{\text{NaH}}^{\text{крист}} = 2\mu_{\text{Na}}^{\text{жидк}} + \mu_{\text{H}_2}^0 + kT \ln p_{\text{H}_2}.$$

В области, представляющей для нас интерес, давление насыщенного пара расплавленного металла составляет лишь 0,05% от общего давления. p^0 для гидрида обычно можно считать ничтожно малым. Таким образом, давление в системе фактически равно давлению газообразного водорода. Отсюда, переходя к мольным величинам, получим

$$\Delta G^0 = 2G_{\text{Na}}^{\text{жидк}} + G_{\text{H}_2}^0 - 2G_{\text{NaH}}^{\text{крист}} = -RT \ln P, \quad (10)$$

где P — общее давление в системе. Применяя уравнение Гиббса — Гельмгольца, найдем для изменения теплосодержания:

$$\Delta H = 2H_{\text{Na}}^{\text{жидк}} + H_{\text{H}_2}^0(\text{газ}) - 2H_{\text{NaH}}^{\text{крист}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = -R \frac{d \ln P}{d(1/T)}.$$

Откладывая на графике $\ln P$ как функцию $1/T$, Кэйс [18] нашел, что ΔH равно 29 150 кал при $T=615^\circ \text{K}$. При этой температуре

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 2C_p(\text{Na, жидк.}) + C_p(\text{H}_2, \text{газ}) - 2C_p(\text{NaH, кристалл}) = \\ &= (2 \cdot 7,68) + 7,05 - (2 \cdot 8,7) = 5,04 \approx 2,5R. \end{aligned}$$

Теплоемкость гидрида рассчитывалась из атомных составляющих для теплоемкостей кристаллов, содержащих натрий и водород. Тепловой эффект гетерогенной реакции равен $26\,070 + 2,5RT$. Подставляя это значение в уравнение Клаузиуса — Клапейрона и интегрируя его, Кэйс получил

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 3,956 + 2,5 \lg T - 5700/T.$$

Это уравнение хорошо согласуется с опытными данными.

РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОСУЛЬФИДА АММОНИЯ

Изамбер [19] в 1881 г. измерил давления продуктов разложения твердого NH_4HS в «торричеллиевой пустоте» при различных температурах. Полученные им результаты приведены в табл. 3. Если считать, что для этой системы применимы законы идеальных газов, то условием равновесия будет

$$G(\text{NH}_4\text{HS, крист.}) = G_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln p_{\text{NH}_3} + G_{\text{H}_2\text{S}}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Общее давление системы равно

$$P = p_{\text{NH}_4\text{HS}} + p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Если в газовой фазе нет неразложившихся молекул соли, то при условии, что аммиак и сероводород не добавлялись в систему отдельно (и в не эквимолекулярных количествах), парциальное давление пара каждого из этих двух веществ будет равно половине общего давления. Отсюда следует, что

$$-\Delta G^0 = G_{\text{крист}} - G_{\text{NH}_3}^0 - G_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 2RT \ln (P/2). \quad (11)$$

Эти стандартные свободные энергии изменяются с температурой почти линейно согласно уравнению

$$\Delta G^0 = 21\,075 - 92,6T.$$

Таким образом, стандартное увеличение энтропии при превращении кристаллического NH_4HS в газообразные продукты составляет 92,6 кал/моль·град.

Таблица 3

Давления разложения кристаллического гидросульфида аммония

T, °K	P, мм рт. ст.	-ΔG ⁰ , кал/моль	
		опытные данные	рассчитанные значения
277,4	132	4616	4605
288,2	259	5569	5615
298,3	501	6545	6545
308,8	919	7521	7525
317,6	1560	8373	8335

Если бы за стандартное состояние каждого пара было принято такое состояние, при котором давление равно 1 атм, то ΔS⁰ было бы меньше на 2R ln 760 и составило бы 66,24 кал/моль·град.

С точки зрения правила фаз рассмотренная система является однокомпонентной двухфазной системой, и такая система, следовательно, моновариантна. Если, однако, к системе добавлены газообразные аммиак и сероводород в любой пропорции,

отличной от эквимолекулярной, то система станет двухкомпонентной и появится вторая степень свободы.

Для такой системы, например, давление уже не определяется только температурой, а зависит также от состава газовой фазы. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Условие равновесия [уравнение (11)] в его общей форме имеет вид

$$-\Delta G^0 = RT \ln(p_1 p_2),$$

где ΔG⁰ зависит от температуры и специфических свойств реагирующих веществ, но не зависит от давления. Следовательно, при постоянной температуре произведение парциальных давлений $p_1 p_2$ постоянно; также должно быть постоянным произведение $c_1 c_2$. Рассмотрим один литр газообразной фазы, в которой концентрации c_1 аммиака и c_2 сероводорода представляют собой числа молей каждого из них в газовой фазе. Пусть до прибавления какого-либо из газов каждая из этих концентраций равнялась, например, c_0 . Добавим теперь s молей газообразного аммиака. Мгновенные концентрации до начала химической реакции будут равны $c_1 = c_0 + s$ и $c_2 = c_0$. Однако система в этом состоянии неустойчива и самопроизвольно переходит в устойчивое состояние, образуя s молей кристаллической соли. Равновесные концентрации будут тогда равны

$$c_1 = c_0 + s - s \text{ и } c_2 = c_0 - s.$$

Равновесное давление системы окажется равным

$$P = RT(c_1 + c_2) = RT[2(c_0 - s) + c].$$

Но, согласно закону равновесия,

$$(c_0 + c - s)(c_0 - s) = c_0^2.$$

Исключая из этих уравнений s , найдем общее давление в системе

$$P = 2RTc_0 \sqrt{1 + \frac{c^2}{4c_0^2}}.$$

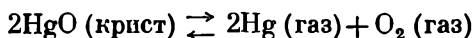
Но $2RTc_0$ представляет собой P^0 , т. е. общее давление системы в том частном случае, когда газообразная фаза образуется только за счет разложения чистого кристаллического вещества, а RTc равно мгновенному дополнительному парциальному давлению p добавленного газообразного компонента. Таким образом,

$$P = P^0 \sqrt{1 + \left(\frac{p}{P^0}\right)^2}. \quad (12)$$

Отсюда следует, что если $p \gg P^0$, то равновесное давление системы очень близко к p — дополнительному давлению добавленного газа. Если добавить тот или другой компонент в количестве, соответствующем дополнительному давлению, равному P^0 , то результирующее равновесное давление окажется равным не $2P^0$, как это было бы в отсутствие гетерогенного равновесия, а $P^0 \sqrt{2}$.

РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИДИ РТУТИ

Разложение кристаллической окиси ртути на газообразные ртуть и кислород



представляет собой реакцию, ускоряемую небольшими количествами других окисей, например окисей кадмия, марганца или железа. Равновесная система исследовалась Пелабоном [20] в области температур от 700 до 900° К, а также Тейлором и Хюллетом [21] при температурах от 630 до 750° К. Давления измерялись в пределах от 90 до 5000 мм рт. ст. Условие равновесия имеет вид

$$2\mu_{\text{HgO}} \text{ (крист.)} = 2\mu_{\text{Hg}}^0 \text{ (газ)} + 2kT \ln p_{\text{Hg}} + \mu_{\text{O}_2}^0 \text{ (газ)} + kT \ln p_{\text{O}_2}.$$

Преобразуя это уравнение и переходя к мольным величинам, получим

$$-\Delta G^0 = 2G_{\text{HgO}}^0 \text{ (крист.)} - 2G_{\text{Hg}}^0 \text{ (газ)} - G_{\text{O}_2}^0 \text{ (газ)} = RT \ln p_{\text{O}_2} p_{\text{Hg}}^2 = RT \ln K.$$

Если пренебречь парциальным давлением пара твердого вещества, то общее давление системы составит

$$P = p_{\text{Hg}} + p_{\text{O}_2} = p_{\text{Hg}} + K/p_{\text{Hg}}^2.$$

Так как общее давление должно быть минимальным, приравняем dP/dp_{Hg} нулю и таким образом найдем, что $p_{\text{Hg}} = (2/3)P$ и $p_{\text{O}_2} = (1/3)P$. Этот же результат можно получить и другими путями. Из него следует, что

$$-\Delta G^0 = RT \ln [(4/27) P^3]. \quad (13)$$

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца, увеличение теплосодержания равно

$$\Delta H^0 = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = 3RT^2 \frac{d \ln P}{dT}. \quad (14)$$

Из данных Тейлора и Хюллетта найдем, что ΔH^0 равно 72 780 кал при 698,2° К и 71 370 кал при 738,2° К. Если допустить, что теплоемкости имеют постоянные значения, соответствующие законам Дюлонга и Пти и Неймана, то получим соотношение

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= 2C_P(\text{Hg, газ}) + C_P(\text{O}_2, \text{газ}) - 2C_P(\text{HgO, крист.}) = \\ &= 5R + (7/2)R - 12R = -(7/2)R. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta H^0 = 77\,070 - (7/2)RT.$$

Подставляя это выражение в уравнение (14) и интегрируя, найдем

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 14,0427 - (7/6) \lg T - 5616/T. \quad (15)$$

Согласно написанному выше уравнению, тепловой эффект реакции разложения двух молей HgO при 293° К оказывается равны 75 030 кал, или 37 515 кал на 1 моль окиси. Если вычесть теплоту парообразования ртути, которая при

этой температуре равна 14 838 кал, то можно найти количество теплоты, выделяющейся при образовании одного грамм-моля кристаллической окиси из одного грамм-моля жидкой ртути и половины грамм-моля газообразного кислорода, оно равно 22 680 кал. Это значение удовлетворительно согласуется с величиной 22 000 кал, найденной Томсенем.

СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ, ОДИН ИЗ КОТОРЫХ НЕЛЕТУЧ. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

В области температур, в которой устойчивы водные растворы электролитов, давление паров обычных электролитов пренебрежимо мало по сравнению с давлением пара воды. Общее давление таких систем во всех практических случаях равно парциальному давлению воды.

Таблица 4

Парциальное давление воды над водными растворами KCl при 18° С

x_1	p_1 , мм рт. ст.	γ_1
1,00	15,48	1,000
0,99	15,20	0,992
0,98	14,92	0,984
0,97	14,66	0,972
0,96	14,35	0,966
0,95	14,02	0,953
0,94	13,71	0,942
0,93	13,38	0,930
0,91616 (насыщ.)	13,205	0,931

Системы, содержащие только две фазы — жидкий раствор и пар над ним, — бивариантны. Рассмотрим вначале изменение давления в таких системах при постоянной температуре.

Ланнунг [22] по тепловодности при температуре $18 \pm 0,003^\circ \text{C}$ определил давление пара водных растворов всех галоидных солей щелочных металлов, за исключением фторидов лития и натрия. Табл. 4 содержит некоторые интерполированные данные, относящиеся

к хлористому калию. Так как при этих условиях применимы законы идеальных газов, то химический потенциал воды в газовой фазе, очевидно, равен

$$\mu_1(\text{пар}) = \mu_1^0(\text{жидк}) + kT \ln(p_1/p_1^0).$$

Для той же величины можно использовать обычное выражение для химического потенциала

$$\mu_1(\text{раств}) = \mu_1^0(\text{жидк.}) + kT \ln x_1 + kT \ln \gamma_1,$$

где x_1 — мольная доля воды, а γ_1 — ее коэффициент активности. Равновесие, устанавливающееся между компонентом 1 в обеих фазах, позволяет написать

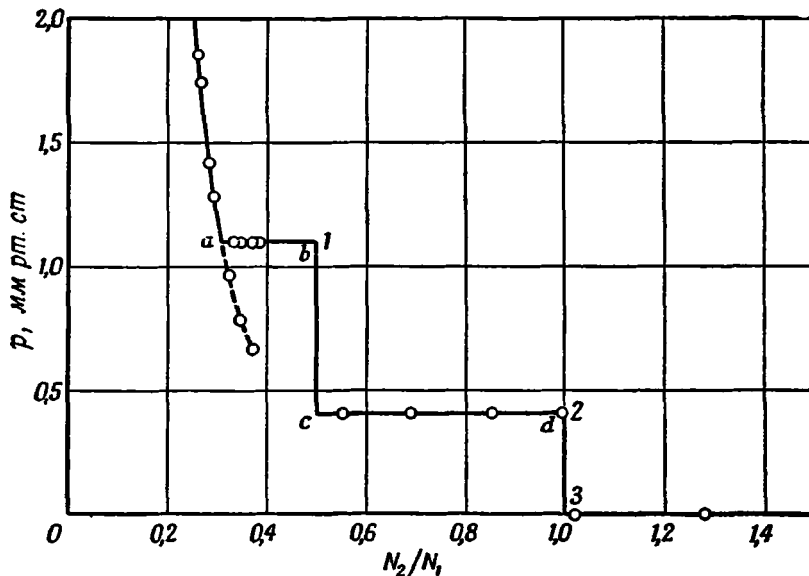
$$\gamma_1 = (p_1/p_1^0)/x_1.$$

Экспериментальные данные показывают, что в концентрированных растворах от 0,5 M до насыщения γ_1 не очень отличается от x_1 . Если бы они действительно были равны, можно было бы написать, что $p_1/p_1^0 = x_1^2$ и, следовательно,

$$\mu_1 = \mu_1^0 + 2kT \ln x_1.$$

Это уравнение — крайне простой закон, применимый, пусть приближенно, в широкой области концентраций. Из уравнения Дюгема и Маргулиса непосредственно следует, что $\mu_2 = \mu_2^0 + 2kT \ln x_2$. Это выражение соответствует отчасти более широкой применимости закона Вант-Гоффа, чем это следует

из опыта. В действительности, конечно, имеется небольшое различие между γ_1 и x_1 , кроме того, γ_1 имеет минимум; поэтому выражение для μ_2 предельно разбавленных растворов должно содержать член, изменяющийся линейно с $x_2^{1/2}$ (гл. XVIII). Давление пара водных растворов хлористого натрия было тщательно измерено при одной из температур [23] с целью создания стандарта для сравнительного или изостатического метода [24]. Водные растворы серной кислоты в настоящее время используются обычно как стандартные растворы при изостатическом изучении электролитов [25].



Р и с. 15. Равновесные давления системы бромистый литий—вода при 18° С.

1 — LiBr·2H₂O (крисст.) + насыщенный раствор; $P=1,103$ мм рт. ст.; 2 — LiBr·2H₂O (крисст.) + LiBr·H₂O (крисст.); $P=0,415$ мм рт. ст.; 3 — LiBr·H₂O (крисст.) + LiBr (крисст.); $P=0,0061$ мм рт. ст.

Как только в двухкомпонентной системе, которая до этого содержала только раствор и пар, появятся кристаллы, она теряет одну степень свободы и, следовательно, становится моновариантной. В водных растворах бромистого лития это происходит в точке *a* на рис. 15. Кристаллы появляются при молярном отношении, равном 0,31. При постоянной температуре система, состоящая из дигидрата бромистого лития, водного раствора и пара, характеризуется постоянным давлением, равным 1,103 мм рт. ст., независимо от ее состава [22]. Дальнейшее добавление соли приводит просто к большему затвердванию раствора до тех пор, пока при молярном отношении, равном 1/2, система не будет содержать только кристаллы дигидрата. Если добавить еще больше соли, то давление резко упадет от точки *b* до точки *c*, где появляются кристаллы моногидрата. Новая система, содержащая кристаллы дигидрата, кристаллы моногидрата и пар, вновь инвариантна и обладает постоянным давлением, равным 0,415 мм рт. ст., не зависящим от состава до тех пор, пока молярное отношение не станет равным единице в точке *d*. В этой системе установившееся давление имеет постоянное значение 0,0061 мм рт. ст. при всех молярных отношениях, изменяющихся в пределах от единицы до бесконечности. Другими словами, пока система содержит какое-то количество безводной соли и моногидрата в твердом состоянии, давление в ней постоянно. Каждый из горизонтальных участков кривой на рис. 15

соответствует равновесной моновариантной системе. Например, для последней из этих систем

$$\Delta G^0 = G(\text{LiBr, крист.}) + G^0(\text{водяной пар, 1 атм}) - \\ - G(\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O, крист.}) = -RT \ln P = 6789 \text{ кал.}$$

Кристаллы, для которых давление пара их насыщенного раствора меньше парциального давления воды в атмосфере, поглощают водяные пары и растворяются. Это явление называется распыливанием кристаллов. В том случае, когда парциальное давление воды в атмосфере ниже давления диссоциации системы, содержащей два кристаллогидрата и пар, выставленные на воздух гидратированные кристаллы теряют воду. Это явление известно как выветривание кристаллов. Серия изотерм рассмотренного здесь вида дает не только физико-химические данные, но и позволяет построить модели твердых фаз очень сложных гетерогенных систем [26].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ. ЗАКОН НЕРНСТА

В системе, находящейся при постоянной температуре, растворенное вещество распределяется между двумя несмешивающимися растворителями так, что отношение его концентраций в этих двух фазах сохраняется постоянным. С точки зрения кинетики этот вывод очевиден, так как при равновесии число молекул растворенного вещества, проходящих в единицу времени через поверхность раздела из первого растворителя во второй, должно быть пропорционально концентрации вещества в первом растворителе и равно числу молекул растворенного вещества, проходящих в единицу времени через ту же самую поверхность в противоположном направлении. Необходимо только условиться, что оба процесса должны относиться к достаточно разбавленным растворам, чтобы эти два переноса были независимы. С точки зрения термодинамики при равновесии химический потенциал растворенного вещества в разбавленном растворе в первом растворителе $\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln c_1$ должен быть равен потенциалу во втором растворителе $\mu_2 = \mu_2^0 + kT \ln c_2$ (где c_1 и c_2 — равновесные концентрации). Таким образом,

$$\frac{c_2}{c_1} = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/kT} = e^{-\Delta\mu^0/kT} = K. \quad (16)$$

Это уравнение представляет собой закон распределения, открытый Бертло и Юнгфлейшем (1872 г.), но обычно приписываемый Нернсту [27]. Отношение равновесных концентраций брома в четыреххлористом углероде и воде при 25° С равно, например, 22,7, а отношение равновесных концентраций иода в хлороформе и воде при той же температуре составляет 131. Большой величинной коэффициента распределения хлороформа объясняется его использование в качестве индикатора при иодометрическом анализе. Знание коэффициента распределения важно и для промышленности при выборе растворителя, наиболее подходящего для экстракции данного растворенного вещества.

Если два слоя находятся в равновесии с чистым растворенным веществом в кристаллическом, жидком или газообразном состоянии, то при условии, что ни один из растворителей не растворяется в этом веществе, коэффициент распределения также должен быть равен отношению растворимостей. Это следует из того факта, что μ_1 и μ_2 в этом случае не только равны друг другу, но также равны химическому потенциалу чистого растворенного вещества. Однако несмешивающиеся растворители редки, и лишь для очень немногих реальных систем в весьма ограниченной области концентраций закон Нернста выполняется в виде простого уравнения (16).

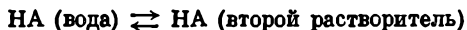
**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ
НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ
ДВОЙНЫХ МОЛЕКУЛ ИЛИ ДИМЕРОВ В ОДНОМ ИЗ НИХ**

Нернст нашел, что при распределении бензойной кислоты между бензолом и водой значение квадратного корня из концентрации кислоты в бензоле пропорционально первой степени ее концентрации в воде:

$$\sqrt{c_B/c_W} = K. \quad (17)$$

Отсюда Нернст сделал вывод, что в органическом слое кислота существует полностью в виде димера. В действительности эта пропорциональность соблюдается не точно и многие последующие исследователи пытались улучшить эмпирическое уравнение Нернста (17).

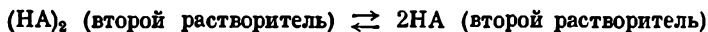
Однако, как указал один из учеников Нернста, Гендриксон [28], оказывается, нет оснований, да и нет необходимости принимать, что все растворенное вещество в бензольном слое существует в виде димерных молекул. Решая ряд квадратных уравнений, составленных по опытным данным, Гендриксон рассчитал степень димеризации и величину константы равновесия. Более простой метод [29] решения этой задачи дает возможность непосредственно оценить константу равновесия образования двойных молекул и константу распределения нормальных молекул. Если обозначить растворенное вещество через НА, то равновесное распределение



определяется константой равновесия

$$K_1 = [\text{НА}]_S / [\text{НА}]_W,$$

а диссоциация димеризованных молекул



определяется константой

$$K_2 = [\text{НА}]_S^2 / [(\text{НА})_2]_S.$$

Пусть теперь общая концентрация растворенного вещества, рассчитанная в молях мономера на литр, независимо от того, происходит ли частичная димеризация или нет, будет равна c . Тогда, поскольку в водном слое все растворенное вещество считается мономерным,

$$c_W = [\text{НА}]_W.$$

Общая концентрация во втором растворителе, очевидно, равна

$$c_S = [\text{НА}]_S + 2 [(\text{НА})_2]_S.$$

Разделив это уравнение на предыдущее и исключив член $[\text{НА}]_S$, получим соотношение

$$\frac{c_S}{c_W} = K_1 + \left(\frac{2K_1^2}{K_2} \right) c_W. \quad (18)$$

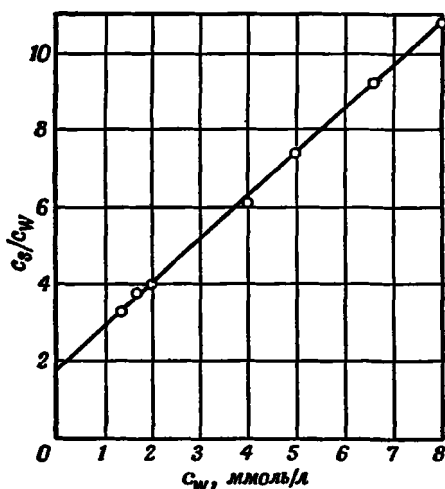
Зависимость формального коэффициента распределения c_S/c_W от концентрации c_W в водном слое должна иметь вид прямой линии, пересечение которой с осью ординат дает значение K_1 , в то время как K_2 определяется по наклону прямой $2K_1^2/K_2$. Включенные в справочник Ландольта данные по распределению полярных растворенных веществ, таких, как аммиак, амины и карбоновые кислоты, между водой и относительно несмешивающимися растворителями подтверждают это уравнение при концентрациях в водном растворе не более одного моля на литр. Данные Нернста по распределению

бензойной кислоты между водой и бензолом при 20° С, проанализированные с помощью этого метода (рис. 16), дают $K_1=1,80$ г-моль и $K_2=5,70 \times 10^{-3}$ г-моль. Некоторые цифровые данные, относящиеся к распределению уксусной кислоты между теми же растворителями, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Распределение уксусной кислоты между бензолом и водой при 297,23° К (концентрации в грамм-молях на литр раствора)

c_S	c_W	100 (c_S/c_W)	
		опытные данные	рассчитанные значения по уравнению (18)
0,00303	0,2291	1,32	1,32
0,00776	0,4328	1,79	1,79
0,01551	0,6661	2,32	2,32
0,02480	0,8855	2,80	2,82
0,03586	1,0900	3,29	3,29



Р и с. 16. Распределение бензойной кислоты между бензолом и водой.

Если первый член в уравнении (18) пренебрежимо мал, то снова получается соотношение Нернста (17), так как

$$\frac{\sqrt{c_S}}{c_W} = K_1 \sqrt{\frac{2}{K_2}} = K.$$

При диссоциации мономера в водном слое на ионы со степенью диссоциации α закон распределения принимает вид [30]

$$\frac{c_S}{c_W (1-\alpha)} = K_1 + \left(\frac{2K_1^2}{K_2} \right) c_W (1-\alpha). \quad (19)$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ С ЧАСТИЧНОЙ ДИССОЦИАЦИЕЙ ВЕЩЕСТВА В ОДНОМ ИЗ НИХ

Рассмотрим распределение кислоты НА между бензолом и водой при условии, что она находится в обоих растворителях в виде мономера, но в водном слое диссоциирует со степенью диссоциации α (рис. 17). Используя обозначения предыдущего раздела, условие равновесия между мономерными молекулами растворенного вещества в двух слоях можно записать в следующем виде:

$$K_1 = \frac{[HA]_S}{[HA]_W} = \frac{c_S}{c_W (1-\alpha)},$$

так что

$$\alpha = 1 - \frac{c_S}{K_1 c}.$$

Равновесие диссоциации в водной среде можно записать в форме уравнения

$$K_2 = \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{[HA]_w} = \frac{c_w^2 \alpha^2}{(c_S/K_1)},$$

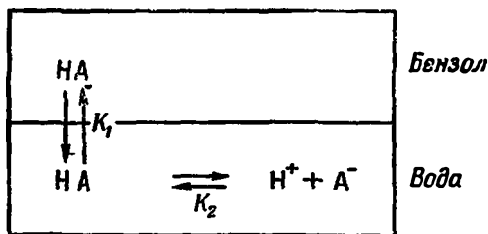
поэтому

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_2}{K_1} \frac{V c_S}{c_w}}.$$

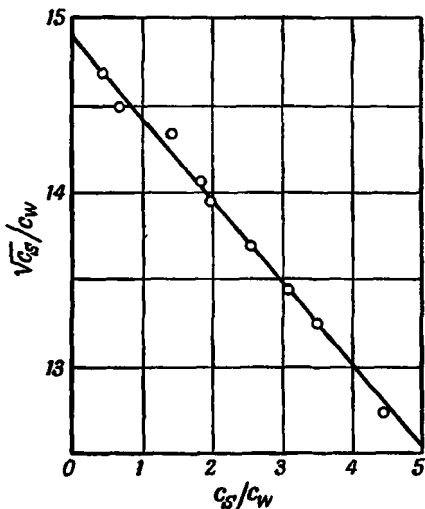
После исключения α из этих уравнений и преобразования получим соотношение

$$\frac{\sqrt{c_S}}{c_w} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \left(1 - \frac{1}{K_1} \frac{c_S}{c_w}\right). \quad (20)$$

Линейная зависимость между $\sqrt{c_S}/c_w$ и c_S/c_w показана на рис. 18, который построен согласно данным Ротмунда и Друкера [31] по распределению пикриновой кислоты между водой и бензолом при 18° С. Концентрация выражена в грамм-молях на литр. Отсекаемый на ординате отрезок дает значение $(K_1/K_2)^{1/2}$, равное 14,895, а наклон прямой для $(K_1 K_2)^{1/2} = 2,132$. Следовательно, $K_1 = 31,76$ и $K_2 = 0,143$. Сами исследователи при анализе ре-



Р и с. 17. Распределение между двумя жидкостями с частичной диссоциацией в одной из них.



Р и с. 18. Распределение пикриновой кислоты между бензолом и водой при 18° С.

зультатов пользовались теми же гипотезами, но другим методом расчета. Среднее из девяти значений (при общем числе, равном десяти), полученных ими для K_2 , равно 0,146. Интервал концентраций в водном слое лежит между 2,08 и 33,42 миллимолями на литр, а соответствующие значения степени диссоциации изменяются от 0,985 до 0,837. Результаты этих расчетов подтверждаются кондуктометрическими и криоскопическими опытами Ротмунда и Друкера.

Если закон Вант-Гоффа неприменим, то в выражение для химического потенциала следует ввести поправочный член $kT \ln \gamma$ и получить для растворенного вещества в бензольном слое

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \ln c_B \gamma,$$

а для растворенного вещества в водном слое

$$\mu_W = \mu_W^0 + kT \ln c_W \gamma_+ + \mu_-^0 + kT \ln c_- \gamma_-.$$

Последнее выражение представляет собой сумму химических потенциалов ионов в водном слое, а она, конечно, равна химическому потенциалу недиссоциированной кислоты в том же слое. При равновесии μ_B и μ_W равны, так что, обозначая через c_i концентрацию каждого из ионов, получим

$$\frac{c_B \gamma_{\pm}}{c_i^2 \gamma_{\pm}} = e^{-(\mu_B^0 - \mu_{\pm}^0 - \mu_{\pm}^0)/kT} = K.$$

Если теперь принять, что γ равно единице, т. е. что закон Вант-Гоффа выполняется для слоя, в котором растворенное вещество более растворимо, и, кроме того, считать, что все молекулы в водном слое диссоциированы, то можно, очевидно, заменить c_W через c_i и получить

$$\frac{\sqrt{c_B}}{c_W} = \text{const} \cdot (\gamma_{\pm})^{1/2}.$$

Коэффициенты активности ионов при бесконечном разбавлении, согласно определению, равны единице, а следовательно, $\sqrt{c_B/c_W}$, экстраполированное к концентрации, равной нулю, дает численное значение константы. Из этой константы можно определить средний коэффициент активности для реальных концентраций. Льюис и Рэндал [32] нашли этим путем, что константа равна 15,4, а $(\gamma_{\pm})^{1/2}$ изменяется в пределах от 0,97 до 0,82. Допущение, что в водном слое отсутствуют недиссоциированные молекулы пикриновой кислоты, является, однако, неоправданным, так как это было бы равносильно отрицанию существования в воде недиссоциированных молекул фенола. Различие между двумя кислотами заключается только в степени диссоциации, и пикриновую кислоту необходимо рассматривать так же, как рассматривались другие сильные кислоты, например азотная и иодная (см. гл. XVIII). Иными словами, интерпретация результатов, даваемая самими исследователями, в общем более предпочтительна, чем объяснение, которое игнорирует существование недиссоциированных молекул кислоты в воде и приписывает ионам свойства, которыми они в действительности не обладают.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗОЙ И РАСТВОРИТЕЛЕМ, В КОТОРОМ РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРОВАНО

Многие газы, такие, как аммиак и двуокись углерода, растворяясь в воде, реагируют с ней и диссоциируют на ионы. Обозначим, как обычно, химический потенциал растворенного вещества в газообразной фазе следующим образом:

$$\mu_g = \mu_g^0 + kT \ln p,$$

где p — парциальное давление газа. Химический потенциал недиссоциированных молекул растворенного вещества в растворе можно выразить в виде

$$\mu_s = \mu_s^0 + kT \ln m_s,$$

где m_s — моляльность недиссоциированного растворенного вещества. Если общая моляльность равна m , а степень диссоциации α , то

$$m_s = m(1 - \alpha).$$

Приравнявая химические потенциалы, найдем

$$K = \frac{p}{m_s} = \frac{p}{m(1 - \alpha)} = \exp [-(\mu_g^0 - \mu_s^0)/kT]. \quad (21)$$

Этот результат представляет собой применение закона Генри к распределению недиссоциированного растворенного вещества.

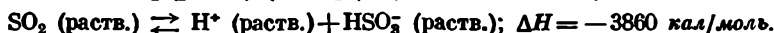
Систему сернистый газ — вода можно графически представить в виде схемы, изображенной на рис. 19. Экспериментальные данные [33], полученные кондуктометрическим методом, приведены в табл. 6.

Таблица 6

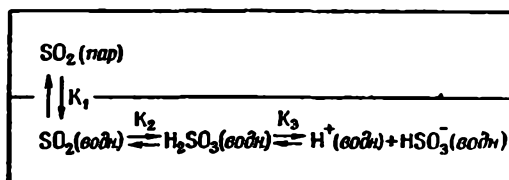
Константа Генри для двуокиси серы в воде при 298,16° К

$p_{SO_2} \times 10^2$, атм	m (грамм- молей на 1000 г воды)	α	m_2	p_{SO_2}/m_S
1,04	0,0271	0,524	0,0129	0,806
4,50	0,0854	0,363	0,0544	0,827
9,71	0,1663	0,285	0,1189	0,816
17,90	0,2873	0,230	0,2212	0,809
33,30	0,5014	0,184	0,4092	0,814
52,60	0,7643	0,1535	0,6470	0,813
72,30	1,0273	0,1340	0,8897	0,813
91,90	1,290	0,1204	1,1343	0,810
106,80	1,496	0,1115	1,329	0,804

Джонстон и Лешпла [33], изучая влияние температуры на константу распределения и константу диссоциации, получили для ΔH следующие величины:



Вычитая из первого уравнения второе, найдем, что при растворении одного грамм-моля сернистого газа в воде с образованием в растворе водородного



Р и с. 19. Распределение между паром и жидкостью, в которой происходит частичная диссоциация.

и бисульфитного ионов при 298,16° К выделяется 10 120 кал. Этот результат находится в полном согласии с калориметрическими данными [34].

Следует иметь в виду, что константа равновесия K , определяемая уравнением (21), и истинный коэффициент распределения K_1 (см. рис. 19) связаны множителями RT и $1/(1 + K_2[H_2O])$, причем последний множитель принят за постоянную величину.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗОЙ И РАСТВОРИТЕЛЕМ, В КОТОРОМ ВЕЩЕСТВО ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРОВАНО И ЧАСТИЧНО ДИМЕРИЗОВАНО

Этот случай распределения можно лучше всего разобрать на примере растворения аммиака в воде (рис. 20). Если p обозначает парциальное дав-

ление аммиака над водным раствором, а c_w — общую концентрацию аммиака (или всех видов молекул, образовавшихся из него) в воде, то оказывается, что отношение p/c_w изменяется, т. е. что закон Генри в этом случае не применим. Независимые кондуктометрические измерения позволяют определить степень диссоциации растворенного вещества α . Следующий вопрос заключается в том, является ли выражение $p/c_w(1-\alpha)$ постоянным. Опыт показывает, что эта величина изменяется меньше, чем предыдущая, но все же не постоянна [35]. Найдено, что при $298,16^\circ \text{K}$

$$\frac{p \text{ (мм рт. ст.)}}{c_w (1-\alpha)} = 12,9 [1 + 0,046c_w (1-\alpha)]$$

или, если использовать закон идеальных газов,

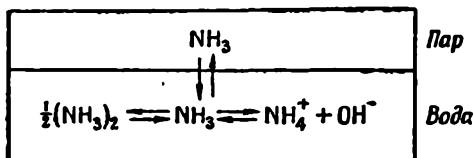
$$\frac{c}{c_w (1-\alpha)} = \frac{12,9}{RT} [1 + 0,046c_w (1-\alpha)]. \quad (22)$$

Закон распределения в этой форме выполняется вплоть до концентрации, равной $1,6 \text{ M}$. Сравнивая последнее выражение с теоретическим уравнением

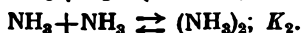
$$\frac{c}{c_w (1-\alpha)} = K_1 + \frac{2K_2}{K_2} c_w (1-\alpha), \quad (19)$$

можно найти, что $K_1 = 6,94 \cdot 10^{-7}$ г-моль/л и $K_2 = 3,02 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. Очевидно, степень димеризации при любой концентрации близка к степени диссоциации (гл. XVIII). Это наводит на мысль о том, что эти два процесса, вероятно, тесно связаны друг с другом и что один из ионов вместо того,

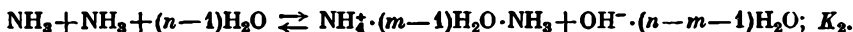
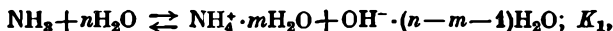
Р и с. 20. Распределение аммиака между водой и газовой фазой.



чтобы быть полностью гидратированным, непосредственно присоединяется к молекуле аммиака. В таком случае условный способ записи равновесия



следовало бы заменить уравнениями:

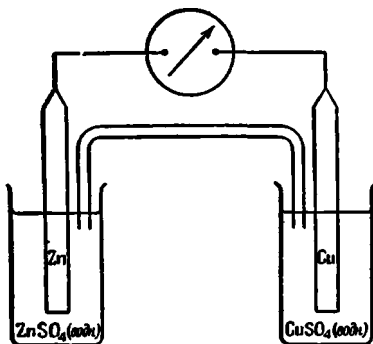


Диссоциацию и димеризацию можно при этом рассматривать как перенос протона. Только в первом случае протоны поставляются молекулами воды, а во втором — молекулами аммиака. Можно было бы ожидать, что в концентрированных водных растворах аммиака гидроксильные и аммониевые ионы будут образовывать аммиачные сольваты так же хорошо, как и гидраты. Такие комплексные ионы хорошо известны в аммиачных растворах солей. Например, в случае раствора медной соли устойчивым ионом является комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

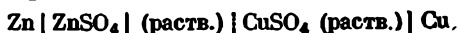
ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ; ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Простой гальванический элемент можно составить, например, из цинкового стержня, погруженного в водный раствор сульфата цинка, и медного стержня, погруженного в водный раствор сульфата меди. Если два раствора соединить каким-либо проводящим раствором, а два металла — металлической проволокой (рис. 21), то через систему потечет электрический

ток и будет происходить растворение цинка и осаждение соответствующего количества меди. При замыкании такой цепи ток быстро уменьшается, а растворы у электродов необратимо перемешиваются. Если, однако, электродвижущую силу, вызывающую ток, скомпенсировать внешней электродвижущей силой, то поток электричества можно остановить. Величина этой внешней э. д. с. равна э. д. с. элемента, который работает обратимо. Когда приложенная э. д. с. немного превышает э. д. с. элемента, то ток и химические превращения протекают в одном направлении, когда же приложенная э. д. с. становится несколько меньше э. д. с. элемента, то направления тока и химического превращения изменяются на обратные. Если бы были возможны такие небольшие отклонения в обе стороны от точки баланса потенциометрического моста без каких-либо изменений в элементе, то были бы достигнуты условия, необходимые для протекания обратимых процессов, подобных плавлению или кипению при постоянном давлении чистого соединения без химического разложения. Однако на практике условия отклоняются от идеальных, так как растворенные вещества необратимо диффундируют из двух основных составных частей элемента в раствор, используемый в качестве моста, а при отсутствии последнего происходит взаимная диффузия. Из других опытов известно, что скорость диффузии в водном растворе мала, поэтому за время, необходимое для воспроизводимых измерений электродвижущей силы, растворы не успевают перемешаться. Расчет диффузионного потенциала упрощается, если соединительная жидкость представляет собой концентрированный водный раствор соли, которая, не реагируя химически ни с одним из растворов, в то же время имеет общий с обоими растворами анион. При выборе соединительной жидкости важно подобрать соль, подобную хлористому калию или азотнокислому аммонию, ионы которой в водном растворе имеют близкие подвижности (см. табл. 11 гл. XVIII). В рассматриваемом элементе можно обойтись без соединительной жидкости и заполнить соединительную трубку раствором того же самого состава, что и в одном из сравниваемых электродов. Схему такого элемента можно представить следующим образом:



Р и с. 21. Схема простого гальванического элемента.



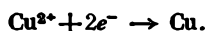
или с учетом того, что анионы не играют роли,



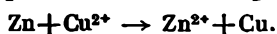
Для полного описания элемента необходимо знать температуру, внешнее давление и составы двух растворов. Химические изменения, сопровождающие прохождение положительного электричества через элемент слева направо, сводятся к следующему. В левой части элемента металлический цинк переходит в раствор в виде ионов. Этот процесс можно записать так:



где символ e^- обозначает электрон. В правой части элемента положительное электричество переносится в том же направлении благодаря процессу



Складывая, получим суммарное химическое превращение



(23)

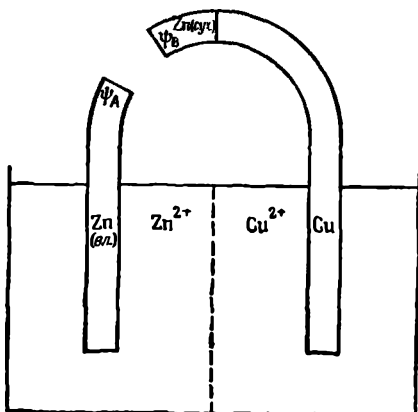
Таким образом, когда два фарадея положительного электричества проходят через элемент слева направо, то один грамм-атом металлического цинка и один грамм-ион ионов меди в растворе с некоторой произвольной концентрацией превращаются в один грамм-атом металлической меди и один грамм-ион ионов цинка в растворе с другой произвольной концентрацией. Ранние методы применения термодинамики к изучению гальванических элементов [36], которые приводили к правильным (за исключением некоторых деталей) результатам, заменены в настоящее время более простым методом [37]. Этот метод заключается в непосредственном использовании соотношения

$$\Sigma \mu_i = \Sigma \mu_j, \quad (\text{VI}, 77)$$

определяющего равновесие между исходными веществами и получающимися продуктами реакции во всех гомогенных фазах, и соотношения

$$\mu_i (\text{фаза A}) = \mu_i (\text{фаза B}), \quad (\text{VI}, 78)$$

определяющего все гетерогенные равновесия, которые устанавливаются в элементе. Рассматриваемые здесь фазы в элементе схематически изображены на рис. 22 (по Батлеру [37]). Электродвижущая сила элемента равна разности потенциалов цинкового стержня, приваренного к медному электроду и цинкового стержня, частично погруженного в раствор. Для краткости



Р и с. 22. Элемент Даниэля.

будем называть эти концы стержня соответственно сухим цинком и смоченным цинком. Включение сварного соединения обеспечивает возможность включения потенциометра между контактами из одного и того же металла и, следовательно, компенсацию скачка потенциала на границе соединения двух металлов. Очевидно, что необходимо рассмотреть пять равновесий, из которых первые три гетерогенны. Нумеруя химические потенциалы в порядке рассмотрения, получим:

$$\mu_1 (\text{ионы цинка в «смоченном металле»}) = \mu_2 (\text{ионы цинка в растворе}), \quad (\text{I})$$

$$\mu_3 (\text{ионы меди в металле}) = \mu_4 (\text{ионы меди в растворе}), \quad (\text{II})$$

$$\mu_5 (\text{электроны в «сухом цинке»}) = \mu_6 (\text{электроны в меди}), \quad (\text{III})$$

$$\mu_7 (\text{атомы цинка в «смоченном металле»}) + 2\mu_8 (\text{электроны в «смоченном цинке»}), \quad (\text{IV})$$

$$\mu_9 (\text{атомы меди в металле}) = \mu_3 (\text{ионы меди в металле}) + 2\mu_6 (\text{электроны в меди}). \quad (\text{V})$$

Можно исключить μ_1 из уравнений (I) и (IV) и μ_3 из уравнений (II) и (V). Вычитая полученные уравнения одно из другого и используя уравнения (III), находим, что

$$\mu_7 - \mu_9 = \mu_2 - \mu_4 + 2(\mu_8 - \mu_6).$$

Пользуясь в качестве индексов химическими символами, это соотношение можно переписать в следующем виде:

$$\mu_{Zn} - \mu_{Cu} = \mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Cu^{2+}} + 2(\mu_e^A - \mu_e^B).$$

Последние два члена уравнения представляют собой соответственно химические потенциалы электронов в металлическом цинке, погруженном в раствор, и в металлическом цинке, сваренном с медью выше поверхности воды (см. рис. 22). Соответствующая химической реакции алгебраическая

сумма химических потенциалов исходных и образующихся веществ [уравнение (23)] равна

$$\Sigma\mu = \Sigma\mu_j - \Sigma\mu_i = (\mu_{Zn^{2+}} + \mu_{Cu}) - (\mu_{Zn} + \mu_{Cu^{2+}}).$$

Отсюда следует, что

$$\Sigma\mu = -2(\mu_e^A - \mu_e^B). \quad (24)$$

Химический потенциал электрона с зарядом $-e$ в области равномерного электрического потенциала ψ можно записать в виде

$$\mu_e = \mu_e^0 - \psi e,$$

где μ_e^0 — химический потенциал электрона в некотором стандартном состоянии. Следовательно,

$$\mu_e^A - \mu_e^B = -(\psi_A - \psi_B)e.$$

Электродвижущая сила элемента E условно определяется как мера естественной тенденции положительного электричества двигаться слева направо внутри элемента или справа налево во внешней цепи. Следовательно,

$$E = \psi_B - \psi_A.$$

Таким образом, э. д. с. элемента положительна, если химическая реакция [уравнение (23)] протекает в элементе самопроизвольно. Следовательно,

$$\mu_e^A - \mu_e^B = eE. \quad (25)$$

Заменив валентность 2 в уравнении (24) общей валентностью z , получим основное уравнение обратимых гальванических элементов

$$\Sigma\mu = -zeE. \quad (26)$$

Левая часть уравнения представляет собой увеличение свободной энергии системы, когда z единиц положительного электричества переносится через элемент слева направо; в рассматриваемом примере это связано с химическим превращением $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$. Стоящий справа член представляет собой электрическую работу, которая должна быть произведена внешними силами для переноса во внешней цепи z единиц положительного электричества справа налево; эта величина также равна увеличению свободной энергии системы. Используя мольные величины, получим

$$\Delta G = -zEF. \quad (27)$$

Индексы здесь, очевидно, не нужны.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Полученные основные уравнения принимают специальную форму, если все вещества в элементе находятся в их стандартных состояниях:

$$\Sigma\mu^0 = -zeE^0 \text{ и } \Delta G^0 = zFE^0. \quad (28)$$

Значение электродвижущей силы E^0 элемента в том случае, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии, называется стандартной э. д. с. элемента. Очевидно, что

$$\Sigma\mu^0 = -kT \ln K \text{ или } \Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (XX, 29)$$

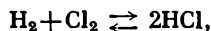
Следовательно,

$$E^0 = \frac{kT}{ze} \ln K \text{ или } E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \quad (29)$$

Таким образом, измерение стандартной электродвижущей силы элемента непосредственно дает значение константы равновесия реакции, протекающей в элементе. Из уравнений (26) и (28) можно получить следующее общее выражение для э. д. с. обратимого элемента:

$$E = E^0 - \frac{1}{ze} \sum (\mu - \mu^0). \quad (30)$$

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое определение константы равновесия газовой реакции:



которая может протекать в элементе



При прохождении двух единиц положительного электричества через элемент слева направо на электродах будут соответственно проходить процессы: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ (на левом электроде) и $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- - 2e^-$ (на правом электроде). В сумме эти процессы составят химическую реакцию $\text{H}_2 (\text{газ}) + \text{Cl}_2 (\text{газ}) \rightarrow 2\text{HCl} (\text{водн. раств.})$. Однако хлористый водород в водном растворе находится в равновесии с газообразным хлористым водородом над раствором; следовательно, его химический потенциал в обеих фазах должен быть одинаковым. Таким образом, электрическая работа, совершаемая системой, определяется изменением свободной энергии при реакции в газовой фазе. Можно принять, что каждый газ подчиняется законам идеальных газов, и так-

Таблица 7

ким образом использовать хорошо известное выражение

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln p_i$$

для химического потенциала каждого газа. Уравнение (30) тогда принимает вид

$$E = E^0 - \frac{1}{ze} \sum (\mu - \mu^0) = \frac{kT}{ze} \ln K - \frac{kT}{ze} \ln \left(\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{Cl}_2}} \right).$$

При $z=2$ и $T=303,1^\circ \text{K}$ это уравнение можно записать в форме

$$\lg K = 33,3E + \lg \left(\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{Cl}_2}} \right), \quad (31)$$

Константы равновесия газовой реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ из данных по электродвижущим силам при $303,1^\circ \text{K}$

P_{HCl} , мм рт. ст.	$P_{\text{H}_2} = P_{\text{Cl}_2}$, мм рт. ст.	E , в	$\lg K$
0,24	750	1,190	32,58
0,69	750	1,147	32,25
134	621	1,005	32,26
189	566	0,999	32,36
313	442	0,981	32,41
337	415	0,974	32,33
Среднее значение			32,37

где E выражено в вольтах. Значения $\lg K$, рассчитанные таким образом [38] из данных по э. д. с. [39], приведены в табл. 7. Как можно видеть из этих данных, величина K сохраняется достаточно постоянной при изменении парциального давления хлористого водорода более чем в тысячу раз.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение Гиббса — Гельмгольца в сочетании с уравнением (27) позволяет получить следующее соотношение*:

$$\Delta H = -zEF + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)_P. \quad (32)$$

* Я благодарен профессору Партингтону за указание на то, что Кельвин и Гельмгольц вывели общую форму закона, а Гиббс — частную форму, относящуюся к электрической энергии.

Следовательно, температурный коэффициент электродвижущей силы можно определить, если известны значение E при данной температуре и тепловой эффект реакции ΔH . Это соотношение обычно проверяется путем прямого измерения $(dE/dT)_P$ и сравнения рассчитанного изменения теплосодержания с измеренным калориметрически. Некоторые типичные результаты приведены в табл. 8, в которой три первых примера относятся к температуре 273,1° K, а остальные к температуре 298,1° K [40, 41].

Таблица 8

Применение соотношения Гиббса — Гельмгольца к некоторым обратным реакциям в элементах (энергии в килокалориях на грамм-моль)

Элемент и реакция	E, e	$(dE/dT)_P \cdot 10^4, e/град$	zEF	$zTF \left(\frac{dE}{dT}\right)_P$	ΔH (рас-счи-танные значе-ния)	ΔH (опыт-ные дан-ные)
Ag, AgCl, ZnCl ₂ , 50H ₂ O, Zn 2Ag+ZnCl ₂ →2AgCl+Zn	1,0171	-2,1	46,89	-2,65	-49,54	-49,08
Ag, AgBr, ZnBr ₂ , 25H ₂ O, Zn 2Ag+ZnBr ₂ →2AgBr+Zn	0,84095	-1,06	38,77	-1,34	-40,11	-39,94
Zn, ZnSO ₄ (расплав), CuSO ₄ (расплав), Cu Zn+CuSO ₄ →Cu+ZnSO ₄	1,0934	-4,3	50,40	-5,52	-55,92	-55,20
Pb, PbCl ₂ , HCl _{водн.} , AgCl, Ag Pb+2AgCl→PbCl ₂ +2Ag	0,4900	-1,86	22,61	-2,56	-25,17	-24,17
Pb, PbJ ₂ , KJ _{водн.} , AgJ, Ag Pb+2AgJ→PbJ ₂ +2Ag	0,2135	-1,73	9,85	-2,38	-12,23	-12,20
Ag, AgCl, HCl _{водн.} , Hg ₂ Cl ₂ , Hg Ag+(1/2)Hg ₂ Cl ₂ →AgCl+Hg	0,0455	+3,38	1,05	+2,33	+1,28	+1,90

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Из уравнения (29) следует, что электродвижущая сила элемента может рассматриваться как алгебраическая сумма разностей потенциалов между каждым электродом и раствором, с которым он находится в равновесии. Хотя электроды по отдельности не встречаются на практике, рассматривать удобно каждый электрод обособленно. Рассмотрим полуэлемент, изображаемый схемой



Атомы серебра в металле находятся в равновесии с электронами и ионами серебра в металле, а последние должны также быть в равновесии с ионами серебра в растворе. Таким образом, при постоянных температуре и давлении

$$\mu(\text{Ag металл}) = \mu(\text{Ag}^* \text{ в металле}) + \mu(\text{электроны в металле})$$

и

$$\mu(\text{Ag}^* \text{ в металле}) = \mu(\text{Ag}^* \text{ в растворе}).$$

Химический потенциал ионов в растворе можно разложить на компоненты, зависящие от внутренней энергии, электростатической энергии и энергии, связанной с тепловым движением с учетом влияния других ионов. Тогда

$$\mu(\text{Ag}^* \text{ в растворе}) = \mu^0(\text{Ag}^* \text{ в растворе}) + \psi_s e + kT \ln a_{\text{Ag}^*}.$$

Химический потенциал электронов в металле можно выразить в виде суммы μ (электроны в металле) = μ^0 (электроны) - $\psi_m e$.

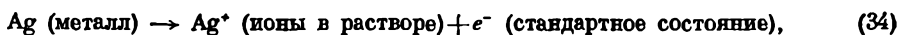
После сложения и преобразования получим соотношение

$$(\psi_m - \psi_s) \varepsilon = \Sigma \mu^0 + kT \ln a_{Ag^+}. \quad (33)$$

Здесь

$$\Sigma \mu^0 = \mu^0 (Ag^+ \text{ в растворе}) + \mu^0 (\text{электронов}) - \mu (\text{металла})$$

выражает стандартное изменение химического потенциала при реакции



которая осуществляется, когда заряд, равный заряду одного протона, переходит из металла в раствор. Потенциал E отдельного электрода условно принимается за меру естественного стремления положительных зарядов перейти с электрода в раствор. Таким образом,

$$E = \psi_m - \psi_s. \quad (35)$$

Следовательно, уравнение (33) принимает вид

$$E \varepsilon = \Sigma \mu^0 + kT \ln a_{Ag^+}. \quad (36)$$

Стандартным электродным потенциалом называется величина E при активности (выраженной через моляльность), равной единице, т. е.

$$E^0 \varepsilon = \Sigma \mu^0. \quad (37)$$

Тогда

$$E = E^0 + (kT/\varepsilon) \ln a_{Ag^+},$$

или в общем виде для ионов валентности z

$$E = E^0 + (kT/z\varepsilon) \ln a. \quad (38)$$

Отдельные слагаемые в сумме $\Sigma \mu^0$ неизвестны, поэтому абсолютный стандартный потенциал какого-либо полуэлемента определить нельзя. Приходится довольствоваться относительными величинами, основанными на условном соглашении о том, что стандартный потенциал водородного электрода равен нулю при всех температурах. Некоторые общепринятые значения [41а] приведены в табл. 9. Согласно принятому здесь определению, E является мерой способности электродов передавать положительные ионы в раствор. Высокие отрицательные электродные потенциалы щелочных металлов подтверждают их активное взаимодействие с водными растворами. Если соединить стандартный литиевый полуэлемент с левой стороны со стандартным водородным полуэлементом с правой стороны, то положительное электричество начало бы переходить справа налево в металлах (во внешней цепи) и слева направо в элементе, т. е. $e \rightarrow Li$. При $298,1^\circ K$ kT/ε составляет $1,3803 \cdot 10^{-16} \cdot (298,16/4,802) \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. Так как 1 эл. ст. ед. потенциала равна 299,79 e , а $\ln x = 2,3026 \lg x$, то для данной температуры можно написать следующее соотношение:

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{z} \lg a, \quad (39)$$

где E выражено в вольтах. В качестве числового примера использования этой формулы можно рассмотреть элемент $Tl | TlNO_3 | AgNO_3 | Ag$ при стандартных давлениях и температуре. Когда оба электролита имеют активность, равную единице,

$$E^0 = E^0 (Tl, Tl^+) - E^0 (Ag, Ag^+),$$

Эта величина, согласно табл. 9, равна $+1,1375 e$. Если положительное электричество переносится через такой элемент слева направо, то химическое превращение соответствует реакции $Tl + Ag^+ \rightarrow Tl^+ + Ag$, для которой эффек-

Таблица 9

Относительные электродные потенциалы в водных растворах
при 298,1° К и 1 атм

Электрод	Реакция	Потенциал, ϵ
H_2 (газ), H^+	$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e^-$	0
Li, Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	-3,024
Na, Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	-2,7139
K, K^+	$K \rightarrow K^+ + e^-$	-2,9239
Rb, Rb^+	$Rb \rightarrow Rb^+ + e^-$	-2,924
Cs, Cs^+	$Cs \rightarrow Cs^+ + e^-$	-3,02
Cu, Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0,339
Ag, Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+0,7995
Zn, Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,7611
Cd, Cd^{2+}	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	-0,4019
Hg, Hg^+	$Hg \rightarrow Hg^+ + e^-$	+0,7986
Tl, Tl^+	$Tl \rightarrow Tl^+ + e^-$	-0,3385
Sn, Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0,140
Pb, Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0,126
Fe, Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,441
Co, Co^{2+}	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$	-0,283
Ni, Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0,236
Cl_2 (газ), Cl^-	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$ (газ) + e^-	+1,3585
Br_2 (жидк.), Br^-	$Br^- \rightarrow \frac{1}{2} Br_2$ (жидк.) + e^-	+1,066
I_2 (крист.), I^-	$I^- \rightarrow \frac{1}{2} I_2$ (крист.) + e^-	+0,5345
Ag, AgCl (крист.), Cl^-	$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl$ (крист.) + e^-	+0,2225
Ag, AgBr (крист.), Br^-	$Ag + Br^- \rightarrow AgBr$ (крист.) + e^-	+0,0711
Ag, AgI (крист.), I^-	$Ag + I^- \rightarrow AgI$ (крист.) + e^-	-0,1522
Hg, Hg_2Cl_2 (крист.), Cl^-	$Hg + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Hg_2Cl_2$ (крист.) + e^-	+0,2681
Hg, Hg_2SO_4 (крист.), SO_4^{2-}	$2Hg + SO_4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4$ (крист.) + $2e^-$	+0,6141

тивная константа равновесия $K = n_{Tl^+}/n_{Ag^+}$. Согласно уравнению (29), отношение равновесных концентраций равно $1,698 \cdot 10^{19}$. Эта величина показывает, насколько активно таллий вытесняет серебро из растворов солей серебра.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Рассмотрим гальванический элемент, состоящий из двух полуэлементов, которые отличаются только концентрациями ионов, причем оба электрода обратимы в отношении этих ионов. Например, Ag (крист.) | $AgNO_3$ (водн., 0,1 M) | $AgNO_3$ (водн., 0,01 M) | Ag (крист.) Согласно уравнению (38), электродвижущая сила элемента при отсутствии диффузионного потенциала равна

$$E = E_1 - E_2 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

где a — активность ионов серебра в двух полуэлементах. Можно разложить E на компоненты, соответствующие концентрациям c и коэффициентам активности γ . Таким образом,

$$E = \frac{kT}{ze} \ln \frac{c_1}{c_2} + \frac{kT}{ze} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (40)$$

Можно заметить (см. табл. 11), что в этом уравнении первый член имеет определяющее значение. Э. д. с. зависит в основном от отношения концентраций ионов и только во вторую очередь от их абсолютных значений. Поэтому элементы такого типа называются концентрационными элементами. Если пренебречь вторым членом и представить соответствующие численные значения констант, то получим

$$E_{298,16} = \frac{59,16}{z} \lg \frac{c_1}{c_2}, \quad (40a)$$

где E выражено в милливольтгах.

Согласно этому уравнению, рассмотренный элемент должен был бы иметь ту же э. д. с., что и элемент с концентрациями в 0,001 и 0,0001 M . Опыты показывают, что это не совсем верно. Второй член в уравнении (40) отчасти объясняет такое различие. Чем больше разность между концентрациями в полуэлементах, тем выше э. д. с. элемента. Этот факт делает уравнение (40) очень полезным во многих отношениях. Допустим, например, что в одном полуэлементе содержится раствор AgNO_3 с концентрацией 0,1 M , а в другом — раствор с очень малой концентрацией ионов серебра, например раствор цианида серебра. Элемент обладал бы высокой э. д. с. и позволял бы точно измерять малые концентрации. Таким образом, потенциометрически можно точно измерить растворимость мало растворимых солей. Допустим теперь, что приходится работать с двумя электродами, обратимыми относительно водородных ионов, причем один полуэлемент содержит 0,01 н. HCl , а второй — 0,01 н. NaOH . Вследствие очень малой конденсации водородных ионов в щелочном растворе элемент будет обладать большой э. д. с. С другой стороны, так как известна концентрация гидроксильных ионов, можно точно определить ионное произведение воды. Наконец, пусть концентрационный элемент содержит растворы солей известных концентраций, но неизвестной валентности. Уравнение (40a) позволяет оценить z . Этим путем было показано, что валентность иона закисной ртути равна 2.

Отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов (в молях на литр раствора) обозначается через pH (Соренсен). Учитывая это, уравнение (40a) можно переписать в следующем виде:

$$E_{298,16} = 59,16 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1),$$

где E выражено в милливольтгах.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Разделим потенциальную энергию иона с валентностью z в какой-либо фазе на неэлектрическую компоненту u и электрическую компоненту ψze , где ψ — однородный электрический потенциал в этой фазе. Переход иона из одной фазы в другую, например из металла m в раствор s , требует затраты критической энергии (обозначенной индексом c) для преодоления межфазного барьера. Распределение потенциальной энергии по обе стороны барьера упрощенно можно изобразить в виде схемы, приведенной на рис. 23. Согласно закону Больцмана, скорость, с которой ионы металла переходят в раствор с поверхности металла площадью Ω , приближенно равна

$$\Omega \nu_{\text{крис}} \exp - [(u_c + \psi_c ze) - (u_m + \psi_m ze)] / kT,$$

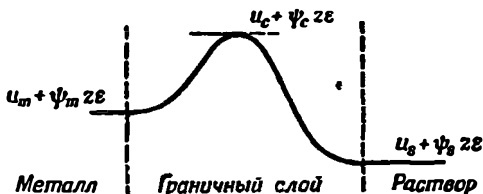
где $n_{\text{крист}}$ — число ионов металла на единице площади поверхности, а ν — их средняя частота колебаний. Скорость перехода ионов из раствора на поверхность металла площадью Ω равна

$$\Omega \bar{u} n \exp - [(u_c + \psi_c z e) - (u_s + \psi_s z e)] / kT,$$

где n — число ионов в единице объема раствора, а \bar{u} — средняя скорость их движения в направлении, перпендикулярном барьеру. При равновесии эти скорости должны быть равны. Следовательно:

$$E = \psi_m - \psi_s = \left(\frac{u_s - u_m}{ze} \right) + \frac{kT}{ze} \ln \frac{\bar{u}}{\nu n_{\text{крист}}} + \frac{kT}{ze} \ln n. \quad (41)$$

Это уравнение достаточно точно [43]. Разность $(u_s - u_m)$ представляет собой увеличение энергии при переходе атома (т. е. незаряженного иона) из металла в раствор. Такое увеличение энергии приблизительно равно теплоте растворения атома металла в воде. Эта величина неизвестна, и, следовательно, кинетическая теория [42], открывая новые оригинальные пути подхода к проблеме, все же неспособна дать метод определения абсолютных потенциалов.



Р и с. 23. Потенциальный барьер на границе раздела между металлом и раствором.

АМАЛЬГАМНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Если электроды элемента приготовлены из амальгам различного состава [43], то для работы элемента необходим только один электролит. Обозначим соответственно через x_1 и x_2 атомные доли цинка в левом и правом электродах элемента:



Химические потенциалы ионов цинка равны:

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{Zn}^{2+}) &= \mu_1^0 + kT \ln a_1 + ze\psi_1 - \text{в первой амальгаме,} \\ \mu(\text{Zn}^{2+}) &= \mu^0 + kT \ln a + ze\psi - \text{в водном растворе,} \\ \mu_2(\text{Zn}^{2+}) &= \mu_2^0 + kT \ln a_2 + ze\psi_2 - \text{во второй амальгаме.} \end{aligned}$$

При равновесии все эти три величины должны быть равны. Второе уравнение используется только для доказательства равенства $\mu_1 = \mu_2$. Концентрация соли цинка в растворе и природа растворителя не играют роли. Так как μ_1^0 и μ_2^0 являются химическими потенциалами ионов цинка в одинаковом стандартном состоянии, они должны быть равны. Тогда

$$E = \psi_2 - \psi_1 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (42)$$

Опытные данные по электродвижущим силам некоторых амальгамных таллиевых элементов [44] приведены в табл. 10. Их можно использовать для определения коэффициентов активности γ (причем $\gamma = a/x$) ионов таллия в ртути. Учитывая, что в этом случае z равно единице, получим

$$E = \frac{kT}{e} \ln \frac{x_1}{x_2} + \frac{kT}{e} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (43)$$

Найденные этим путем значения отношения γ_1/γ_2 приведены в последнем столбце табл. 10. Из этих данных видно, что если произвольно приписать γ

Таблица 10

Электродвижущая сила амальгамных таллиевых элементов
(в милливольтгах при 293,1° К)

Атомная доля таллия		E (опытные данные)	$\frac{kT}{e} \ln \frac{x_1}{x_2}$	Равность	$\frac{y_1}{y_2}$
x_1	x_2				
0,01673	0,003253	45,550	41,410	4,14	1,179
0,03721	0,01673	26,395	20,220	6,175	1,276
0,04848	0,03721	4,763	6,683	3,080	1,129
0,09851	0,04848	29,480	17,940	11,54	1,579
0,1682	0,09851	24,342	13,520	10,822	1,534
0,2071	0,1682	9,581	5,269	4,312	1,140
0,2699	0,2065	11,572	6,761	4,811	1,210
0,3361	0,2699	8,681	5,549	3,132	1,132
0,4241	0,3361	8,174	5,880	2,294	1,095

при низшей концентрации значение, равное единице, то γ для высшей концентрации становится равным 7,037. Откладывая определенное таким произвольным способом значения γ как функцию x , найдем, что при x , равном нулю, γ равно 0,970. Значения обычно применяемых коэффициентов активности получают путем умножения всех предыдущих величин на 1,03. Они равномерно возрастают от единицы до 7,25 при наибольшей достигнутой концентрации.

Хотя атомные объемы таллия и ртути отличаются в 1,2 раза, все же имеет смысл выяснить, будет ли уравнение (38) гл. XVII более точно выражать химический потенциал ионов в амальгаме. Если бы это было так, то следовало бы написать

$$\mu(Tl^+) = \mu^0(Tl^+) + kT \ln x_1 + \Delta u^0 (1 - x_1)^2 + \psi e.$$

В этом случае электродвижущая сила элемента была бы равна

$$E = \psi_2 - \psi_1 = \frac{kT}{e} \ln \frac{x_1}{x_2} + \frac{\Delta u^0}{e} [(1 - x_1)^2 - (1 - x_2)^2]. \quad (44)$$

Из значений первых двух э. д. с., приведенных в табл. 10, найдем, что $-\Delta u^0/e$ равно соответственно 155,2 и 155,0 мв. Отсюда следует, что $-\Delta u^0$ равно в этих случаях 3577 и 3572 кал/г-атом. Таким образом, формула хорошо подходит для разбавленных амальгам, но при высоких концентрациях появляются отклонения.

РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Когда два раствора приведены в соприкосновение на границе раздела, возникает разность потенциалов; исключение представляет случай, когда эти растворы имеют одинаковый состав. В опытах по изучению э. д. с. естественное смешение растворов затормаживается при приложении внешнего потенциала и становится настолько медленным, как если бы поверхность между растворами сократилась до весьма малой величины. Рассмотрим границу соприкосновения жидкость — жидкость $MX(n_1) \parallel MX(n_2)$, с двух сторон которой находятся ионы с различными концентрациями. Если количество Nz положительного электричества переносится через границу раздела слева направо, то переносимый катионами ток равен Net_+ . Каждый катион переносит заряд z_+e , так что число катионов, переходящих слева направо, равно Nt_+/z_+ . Если химический потенциал катионов по правую сторону

границы равен μ_2^+ , а по левую сторону μ_1^+ , то изменение свободной энергии составит $(Nt_+/z_+)(\mu_2^+ - \mu_1^+)$. В то же время число анионов, проходящих через границу раздела слева направо, равно Nt_-/z_- . Эта величина отрицательна, так как z_- отрицательно. Общее изменение свободной энергии системы составит $(Nt_+/z_+)(\mu_2^+ - \mu_1^+) + (Nt_-/z_-)(\mu_2^- - \mu_1^-)$. Для проведения этого процесса необходимо пропустить во внешней цепи справа налево количество положительного электричества, равное Ne . Это потребует затраты энергии, равной $-NeE_g$, где E_g — разность потенциалов на границе соединения жидкостей. Если эти процессы происходят при постоянных температуре и давлении, то изменение свободной энергии системы равно работе, совершаемой над системой. Следовательно,

$$-eE_g = (t_+/z_+)(\mu_2^+ - \mu_1^+) + (t_-/z_-)(\mu_2^- - \mu_1^-).$$

Обозначая через dE_g бесконечно малое изменение потенциала на границе, по обе стороны которой химический потенциал каждого сорта ионов отличается на бесконечно малую величину $d\mu$, и принимая, что уравнение распространяется и на случай раствора, содержащего ионы многих типов, получим

$$-e dE_g = \sum \frac{t_i}{z_i} d\mu_i.$$

Если для каждого сорта ионов написать $d\mu = kT \ln n$, то

$$dE_g = \frac{kT}{e} \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln n_i. \quad (45)$$

Реальная граница между двумя растворами является физической, а не геометрической и в отличие от последней имеет определенную толщину. Она может рассматриваться как область, состоящая из смесей сравниваемых растворов в различных пропорциях. Пусть граничный раствор в какой-либо точке имеет концентрацию n данного типа ионов. Эта концентрация образуется при смешении x частей раствора 2 и $1-x$ частей раствора 1, как это показано на следующей схеме:

Раствор 1	Граничный раствор	Раствор 2
n_1	$n = xn_2 + (1-x)n_1 =$ $= n_1 + (n_2 - n_1)x$	n_2

Для каждого иона в граничном растворе, опуская индекс i , можно написать

$$d \ln n = (1/n) dn = \frac{n_2 - n_1}{n} dx. \quad (46)$$

Число переноса каждого иона определяется уравнением

$$t = \frac{nuz_e}{x \sum n_2 uz_e + (1-x) \sum n_1 uz_e}. \quad (47)$$

Это уравнение представляет собой отношение тока, переносимого через единицу площади границы раздела ионами данного вида, к току, переносимому всеми ионами. Комбинируя уравнения (46) и (47) и преобразуя знаменатель, можно показать, что для каждого иона соблюдается соотношение

$$\frac{t}{z} d \ln n = \frac{u(n_2 - n_1) dx}{\sum n_1 uz + x \sum u(n_2 - n_1) z}. \quad (48)$$

Полную разность потенциалов на границе можно теперь найти, подставив это выражение в уравнение (45) и проинтегрировав последнее по всем зна-

чениям x :

$$-E_g = \frac{kT}{\varepsilon} \int_{x=0}^{x=1} \frac{\sum u(n_2 - n_1) dx}{\sum n_1 u z + x \sum u(n_2 - n_1) z}.$$

Так как

$$\int_0^1 \frac{a dx}{b + cx} = \frac{1}{c} \ln \left(1 + \frac{c}{b} \right),$$

то при условии, что состав граничного раствора определяется во всех точках уравнением (46), получим [45]

$$E_g = \frac{kT}{\varepsilon} \frac{\sum u(n_2 - n_1)}{\sum u(n_2 - n_1) z} \ln \frac{\sum u n_1 z}{\sum u n_2 z}. \quad (49)$$

Можно рассмотреть два особых случая.

1. Граница разделяет два раствора того же самого одно-одновалентного электролита $\text{MX}(n_1) \parallel \text{MX}(n_2)$. Из электрической нейтральности каждой части раствора следует, что разности $(n_2 - n_1)$ равны для обоих ионов, так что

$$E_g = \frac{kT}{\varepsilon} \frac{\sum u}{\sum u z} \ln \frac{\sum u n_1 z}{\sum u n_2 z} = \frac{kT}{\varepsilon} \left(\frac{u_+ + u_-}{u_+ z_+ + u_- z_-} \right) \ln \frac{n_1}{n_2}. \quad (50)$$

Скорость u_- передвижения аниона отрицательна, поэтому, как было отмечено в гл. XVIII, u_- обычно обозначают через $-v$. Тогда, учитывая, что $z_+ = 1$ и $z_- = -1$, для падения потенциала на границе двух жидкостей, получим

$$E_g = \frac{kT}{\varepsilon} \left(\frac{u - v}{u + v} \right) \ln \frac{n_1}{n_2}. \quad (51)$$

Электродвижущая сила элемента без диффузионного потенциала определяется уравнением (42). Пренебрегая различием между активностями и концентрациями, получаем соотношение

$$E' = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (52)$$

Таким образом, полная электродвижущая сила элемента, включающая диффузионный потенциал, равна

$$E = E' + E_g = \left(\frac{2v}{u + v} \right) \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (53)$$

Как впервые указал Гельмгольц, сравнение э. д. с. концентрационных элементов с переносом и без переноса является одним из методов измерения чисел переноса.

2. Граница разделяет два различных одно-одновалентных электролита одинаковой концентрации, причем эти электролиты имеют один общий ион, например $\text{HCl}(n) \parallel \text{KCl}(n)$. Член $(n_2 - n_1)$ в уравнении (49) теперь равен нулю для иона хлора, $+n$ для иона калия и $-n$ для иона водорода. Подставляя эти значения в уравнение (49), получаем

$$E_g = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{u_{\text{H}} - u_{\text{Cl}}}{u_{\text{K}} - u_{\text{Cl}}}. \quad (54)$$

Заменяя вновь u_- на $-v$, приходим к соотношению

$$E_g = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{u_{\text{H}} + v_{\text{Cl}}}{u_{\text{K}} + v_{\text{Cl}}}.$$

Но, согласно уравнению (15) гл. XVIII, сумма скоростей движения ионов прямо пропорциональна эквивалентной электропроводности раствора. Следовательно, уравнение Гендерсона в этом частном случае принимает вид

$$E_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{\Lambda_{\text{HCl}}}{\Lambda_{\text{KCl}}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{\kappa_{\text{HCl}}}{\kappa_{\text{KCl}}}, \quad (55)$$

а разность потенциалов на границе можно определить по удельным электропроводностям отдельных растворов [46]. Так как Λ_{HCl} больше Λ_{KCl} , потенциал справа от границы выше потенциала слева от границы. Вообще знак падения потенциала на границе определяется наиболее подвижным ионом, в данном случае ионом водорода. Уравнение (55) было экспериментально подтверждено в случае водных растворов соляной кислоты, хлористого аммония и хлоридов щелочных металлов [47].

На основании уравнения Гендерсона можно объяснить возможность устранения разности потенциалов на границе жидкость — жидкость при применении насыщенных растворов хлористого калия в элементах типа $\text{HNO}_3(n_1) \mid \text{KCl} (\text{насыщ.}) \mid \text{HNO}_3(n_2)$. Следует учитывать, во-первых, что у границы находится значительно больше ионов калия и хлора, чем ионов водорода и нитрат-ионов, поэтому основной ток переносится ионами этой соли. Кроме того, величина диффузионного скачка потенциалов пропорциональна разности подвижностей ионов калия и хлора, которая, как известно, весьма мала (см. табл. 11 гл. XVIII).

Соотношения, рассмотренные в этом разделе, лучше было бы выводить через активности, а не концентрации. Более полное рассмотрение проблемы диффузионного потенциала, включая краткий вывод сложного уравнения Планка [48], можно найти в специальной монографии Мак-Иннеса ([49], стр. 233—461).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Рассмотрим элемент (рис. 24), состоящий из серебряного электрода (слева) и калиевого амальгамного электрода K_xHg (справа). Оба электрода погружены в водный раствор хлористого калия с концентрацией c . Этот раствор одновременно насыщен хлористым серебром, которое присутствует также и в кристаллическом состоянии. Для определения электродвижущей силы этого элемента поступим так, как и при рассмотрении элемента Даниэля. Принимая во внимание добавочные равновесия, можно написать

$$\mu(\text{AgCl, кристалл}) = \mu(\text{Ag}^+ \text{ в растворе}) + \mu(\text{Cl}^- \text{ в растворе})$$

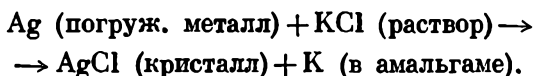
и

$$\mu(\text{KCl, водн. раств.}) = \mu(\text{K}^+ \text{ в растворе}) + \mu(\text{Cl}^- \text{ в растворе}).$$

Суммарное уравнение, описывающее установление семи равновесий, имеет вид

$$-eE = \mu(\text{AgCl, крист.}) + \mu(\text{K атомы в амальгаме}) - \\ - \mu(\text{Ag атомы в погруженном электроде}) - \mu(\text{KCl, водн. раств. } c).$$

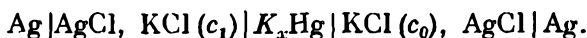
Члены, стоящие в правой части этого уравнения, представляют собой $\sum \mu$ для реакции



Как и в предыдущем случае,

$$E = \psi_{\text{В}} - \psi_{\text{А}}.$$

Рассмотрим далее сложный элемент, образованный двумя элементами этого типа, работающими в противоположных направлениях. Левый элемент содержит раствор KCl с концентрацией c_1 , а правый — тот же раствор с концентрацией c_2 . Оба элемента соединены с одним и тем же амальгамным электродом. Составной элемент может быть, таким образом, изображен в следующем виде:



Его электродвижущая сила равна

$$E = E_1 - E_2 = \mu(\text{KCl}, c_1) - \mu(\text{KCl}, c_2),$$

или если учесть

$$\mu(\text{KCl}) = \mu^0(\text{KCl}) + kT \ln a_{\text{KCl}},$$

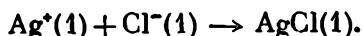
то

$$E = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right), \quad (56)$$

где a_{KCl} — активность растворенной соли, a — средняя активность ионов этой соли. Таким образом, это довольно сложное экспериментальное устройство приводит к очень простому выражению для электродвижущей силы, которая при данной температуре зависит только от активностей соли в двух отделениях элемента. Объяснение такой зависимости можно найти, проследив детально все стадии переноса положительного электричества через элемент слева направо. Первая стадия заключается в превращении в элементе 1 металлического серебра:

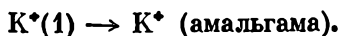


Так как раствор уже насыщен относительно хлористого серебра, то новые ионы серебра соединяются с ионами хлора, а образующееся хлористое серебро выпадает в осадок в виде кристаллов



Р и с. 24. Схема элемента $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}(c) | \text{K}_x\text{Hg} | \text{Ag}$.

На этой стадии в растворе образуются избыточные положительные ионы K^+ , которые переносят ток, переходя в амальгаму:



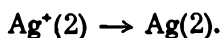
Другие ионы калия переходят из амальгамы в ячейку 2:



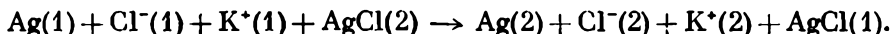
Эти вновь поступившие ионы калия нуждаются в партнерах, которые могут образоваться только одним путем — переходом в раствор кристаллического хлористого серебра:



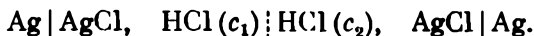
Последней стадией переноса электричества является осаждение оказавшихся в избытке ионов серебра на правом электроде:



Складывая все эти уравнения, найдем, что суммарное физико-химическое изменение, сопровождающее переход одной единицы положительного электричества через два включенных навстречу друг другу элемента, состоит в следующем:



Это выражение соответствует переходу одного атома серебра и по одному иону каждого типа в растворе из первого элемента во второй и переходу по одному иону каждого типа в твердой фазе AgCl из второго элемента в первый. Состояние двух твердых фаз AgCl не зависит от ячеек, в которых они находятся, так что уменьшение свободной энергии соответствует переносу по одному растворенному иону каждого типа из элемента 1 в элемент 2 (хотя в действительности соль не проходит через границу между элементами). Поэтому такие элементы называются концентрационными элементами без переноса. В принципе на этом может быть основан непосредственный метод определения относительных активностей электролитов. Однако технические трудности работы с жидкими амальгамами настолько велики, что потенциометрическое измерение активностей солей обычно производят в элементах с переносом, пользуясь, например, элементом



Электродвижущая сила такого элемента, если бы можно было исключить диффузионный потенциал, равнялась бы $(kT/e) \ln(a_1/a_2)$, где a обозначает активность растворенного хлористого водорода. Диффузионная разность потенциалов на границе между двумя жидкостями в таком элементе равна

$$E_D = \frac{kT}{e} \left(\frac{u-v}{u+v} \right) \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (51)$$

Сложение дает общую э. д. с. элемента

$$E = \frac{kT}{e} \left(\frac{2u}{u+v} \right) \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{kT}{e} 2t_+ \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (56a)$$

где t_+ — число переноса катиона. Подставляя численные значения, соответствующие температуре $298,1^\circ \text{K}$, и используя коэффициент активности γ , получим

$$E = 0,1184 t_+ \lg \frac{c_1}{c_2} + 0,1184 t_+ \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (57)$$

Во втором и третьем столбцах табл. 11 приведены экспериментальные значения чисел переноса катионов и значения электродвижущей силы такого элемента [50], когда c_1 поддерживается постоянной и равной $0,1 \text{ M}$. В четвертом столбце приведены рассчитанные значения электродвижущей силы, которую бы имел элемент, если бы коэффициенты активности равнялись единице. Эти значения рассчитаны по уравнению Нернста, приведенному в таблице. По разности (пятый столбец) между наблюдаемыми и рассчитанными потенциалами можно определить коэффициенты активности. Откладывая значения $\lg(\gamma_2/\gamma_1)$, полученные из этих разностей, как функцию квадратного корня концентрации c_1 , можно по кривой (рис. 25) заметить, что коэффициент наклона отрицателен и что при малых концентрациях график линеен:

$$\lg(\gamma_2/\gamma_1) = 0,0835 - 0,3175 \sqrt{c_2}. \quad (58)$$

Далее, по определению, при c_2 , равном нулю, γ_2 равно единице; следовательно, $\lg \gamma_1 = -0,0835$ и соответственно $\gamma_1 = 0,825$. Расчет коэффициентов

Таблица 11

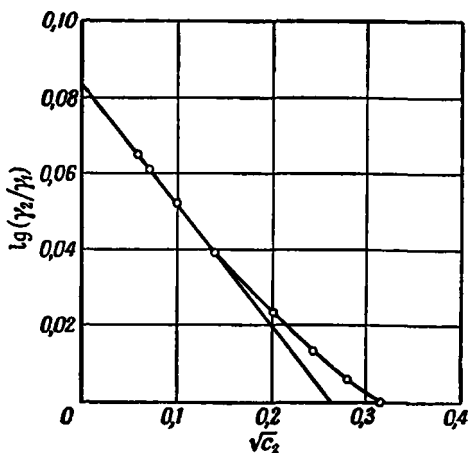
Средние ионные коэффициенты активности хлористого водорода в воде при 298,1° К, определенные по потенциалам элемента $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{HCl} (c_1=0,1 \text{ M}, \text{постоянная}) ; \text{HCl} (c_2 \text{ переменная}), \text{AgCl} | \text{Ag}$

$c_2, \text{ M}$	t_+	$E, \text{ мв}$ (опытные данные)	$\frac{kT}{e} t_+ \ln \frac{c_1}{c_2}$ мв	Равность, мв	$\lg (\gamma_2/\gamma_1)$	γ_2
0	—	—	—	—	0,0835	1,0000
0,0034468	0,8234	136,264	142,57	6,31	0,06473	0,9577
0,0052590	0,8239	118,815	124,77	5,96	0,06109	0,9497
0,010017	0,8251	92,529	97,63	5,10	0,05220	0,9305
0,010029	0,8251	92,480	97,57	5,09	0,05210	0,9303
0,019914	0,8266	64,730	68,58	3,85	0,03934	0,9033
0,020037	0,8266	64,464	68,34	3,88	0,03965	0,9038
0,020132	0,8266	64,282	68,13	3,85	0,03934	0,8826
0,040492	0,8286	36,214	38,51	2,30	0,02345	0,8708
0,059826	0,8297	20,600	21,92	1,32	0,01344	0,8509
0,078076	0,8306	9,948	10,57	0,62	0,00630 ₅	0,8371
0,100000	0,8314	0	0	0	0	0,8250

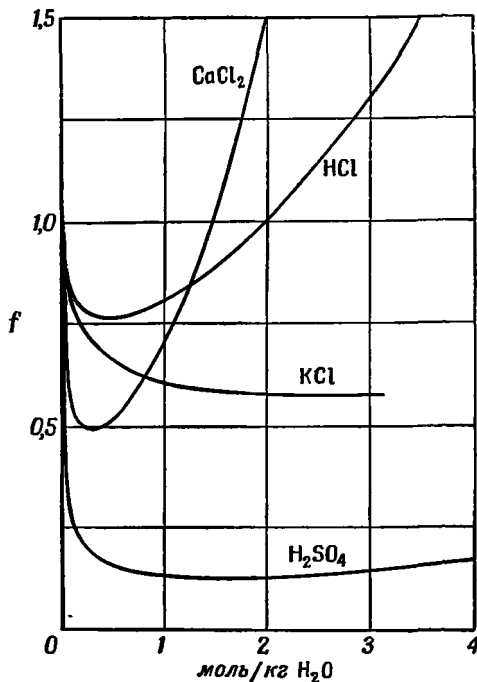
активности при различных концентрациях c_2 теперь значительно упрощается, поскольку

$$\lg \gamma_2 = -0,3175 \sqrt{c_2}. \quad (59)$$

Расчитанные по этому уравнению значения приведены в последнем столбце табл. 11. Такой анализ потенциометрических данных иллюстрирует непосредственный, хотя, возможно, и не наиболее точный, метод определения коэффициентов активности путем измерения э. д. с. Теоретическое предельное значение производной $d \lg \gamma/d\sqrt{c}$ больше принятого здесь; соответствующие значения γ также на 2—3% выше приведенных в табл. 11.



Р и с. 25. Относительные коэффициенты активности хлористого водорода в воде



Р и с. 26. Коэффициенты активности некоторых электролитов в воде при 298,1° К.

Линейное уменьшение логарифма коэффициента активности в зависимости от квадратного корня из концентрации, выражаемое формулой

$$\ln_+ \gamma = -A\sqrt{c}, \quad (\text{XVIII}, 98)$$

типично для очень разбавленных растворов [51]. При концентрации ионов, превышающей 0,001 M, появляются заметные отклонения от линейности, а при более высоких концентрациях коэффициент активности проходит через минимум, как это показано на рис. 26 и в гл. XVIII.

МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Равновесие растворов неэлектролитов, разделенных мембраной, рассмотрено в гл. XVII. Законы такого равновесия в присутствии ионов, из которых не все могут проходить через мембрану, были выражены через концентрации Доннаном [52]. Область применения таких законов можно расширить, сохранив первоначальную форму, но заменив концентрации активностями [53]. Обозначим свойства компонентов раствора слева от мембраны (рис. 27) индексом α , а справа от мембраны индексом β . Пусть индексы s , плюс и минус соответственно означают растворитель, диффундирующий катион и диффундирующий анион. Все ионы и молекулы будем рассматривать несжимаемыми и способными, за исключением аниона R^- , проходить через мембрану. Приравнивая после установления равновесия химический потенциал растворителя в двух отделениях, получим

$$\mu_s^0 + P^\alpha v_s + kT \ln a_s^\alpha = \mu_s^0 + P^\beta v_s + kT \ln a_s^\beta$$

где v_s — парциальный молекулярный объем растворителя, а a_s — его активность. Тогда

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{kT}{v_s} \ln \frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha}. \quad (60)$$

Приравняв суммы химических потенциалов диффундирующих ионов в двух отделениях, получим соотношение

$$\mu_+^\alpha + \mu_-^\alpha = \mu_+^\beta + \mu_-^\beta$$

или

$$\begin{aligned} \mu_+^0 + P^\alpha v_+ + kT \ln a_+^\alpha + \mu_-^0 + P^\alpha v_- + kT \ln a_-^\alpha = \\ = \mu_+^0 + P^\beta v_+ + kT \ln a_+^\beta + \mu_-^0 + P^\beta v_- + kT \ln a_-^\beta. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{kT}{v_+ + v_-} \ln \frac{a_+^\beta a_-^\beta}{a_+^\alpha a_-^\alpha}. \quad (61)$$

Отделение α			Отделение β	
Na^+	R^-		Na^+	Cl^-
n_1	n_1		n_2	n_2

Начальное распределение

Отделение α				Отделение β	
Na^+	R^-	Cl^-		Na^+	Cl^-
$n_1 + x$	n_1	x		$n_2 - x$	$n_2 - x$

Равновесное распределение

Рис. 27. Эффект Доннана.

Оба выражения (60) и (61) дают осмотическое давление Π системы. Исключая Π/kT , получим закон осмотического равновесия

$$\frac{a_s^\beta a_s^\alpha}{a_s^\alpha a_s^\beta} = \left(\frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right)^{\frac{v_s + v_-}{v_s}}. \quad (62)$$

В предельно разбавленных растворах коэффициент активности растворителя равен единице как справа, так и слева от мембраны, а активности ионов равны их концентрациям. Следовательно,

$$n_s^\alpha n_s^\alpha = n_s^\beta n_s^\beta. \quad (63)$$

Обращаясь к рис. 27, можно заметить, что $n_s^\alpha = n_1 + x$, $n_s^\alpha = x$, $n_s^\beta = n_2 - x$ и $n_s^\beta = n_2 - x$, где n_1 — первоначальная концентрация ионов натрия в отделении α ; n_2 — их первоначальная концентрация в отделении β , а x — изменение концентрации, которое имеет место, если оба отделения имеют равные объемы. Тогда

$$(n_1 + x)x = (n_2 - x)^2.$$

Отсюда следует, что

$$x = \frac{n_2^2}{n_1 + 2n_2}. \quad (64)$$

Доля первоначального количества хлористого натрия в отделении β , проникающего при установлении равновесия в отделение α , оказывается равной $x/n_2 = 1/\left(2 + \frac{n_1}{n_2}\right)$. Именно в этой форме Доннан впервые вывел закон равновесия, проверив его на примере не диффундирующего через мембрану иона R^- , аниона конго красного [54].

Осмотическое давление можно измерить непосредственно. Его можно также рассчитать из уравнения (60), используя определенные на опыте активности растворителя. Выведем здесь только предельную форму осмотических законов, которая применима к очень разбавленным растворам. Во-первых, заменяя активности растворителя мольными долями x , получим вместо уравнения (60) следующее соотношение:

$$\Pi = \frac{kT}{v_s} \ln \frac{x_s^\alpha}{x_s^\beta}. \quad (65)$$

Принимая во внимание, что $x_s^\alpha = 1 - (x_s^\alpha + x_s^\alpha + x_R)$ и $x_s^\beta = 1 - (x_s^\beta + x_s^\beta)$, и разлагая в ряд логарифмические члены, получаем выражение

$$\Pi = \frac{kT}{v_s} [(x_s^\alpha + x_s^\alpha + x_R) - (x_s^\beta + x_s^\beta)].$$

Учитывая далее, что мольные доли любых частиц связаны с их концентрациями соотношением $x_i = n_i/\sum n_i$ и что здесь рассматриваются только очень разбавленные растворы, знаменатель можно с достаточной степенью точности принять равным n_s , т. е. равным числу молекул чистого растворителя в 1 см³. Тогда

$$\Pi = \frac{kT}{v_s n_s} (n_s^\alpha + n_s^\alpha + n_R - n_s^\beta - n_s^\beta).$$

Знаменатель представляет собой объемную долю растворителя, которая приблизительно равна единице. Используя приведенные выше соотношения равновесных и первоначальных концентраций, получим

$$\Pi = 2kT (n_1 - n_2 + 2x). \quad (66)$$

Исключив x с помощью уравнения (64), найдем

$$\Pi = 2kTn_1 \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1 + 2n_2} \right). \quad (67)$$

Это — еще одно из уравнений Доннана.

Так как ионы любого данного типа имеют различные активности по обе стороны от мембраны, то между двумя отделениями существует разность потенциалов, такая же, как и в концентрационных элементах. Рассмотрим равновесие между диффундирующими катионами в двух отделениях. Из уравнения (40) следует, что

$$E = \frac{kT}{z_+e} \ln \frac{a_+^\beta}{a_+^\alpha}. \quad (68)$$

Если пренебречь различием между активностями и концентрациями, то можно записать

$$E = \frac{kT}{z_+e} \ln \frac{n_+^\beta}{n_+^\alpha} = \frac{kT}{z_+e} \ln \frac{n_2 - x}{n_1 + x} = \frac{kT}{z_+e} \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (69)$$

Когда n_1 мало по сравнению с n_2 , как часто бывает в системах, представляющих интерес для биологии, то E приближается к $-(kT/z_+e)(n_1/n_2)$. Для водных растворов, содержащих от 0,00032 до 0,00506 грамм-молей гемоглобина в литре с одной стороны мембраны и фосфатного буфера с другой, Адэр [53] нашел, что E действительно уменьшается линейно в зависимости от концентрации протеина. По наклону прямой был определен заряд иона протеина.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

«Если реакция на электродах протекает с заметной скоростью, то электродный потенциал может отличаться от его обратимой величины. Реакция в этом случае необратима, а электрод, как говорят, поляризован или находится под перенапряжением. Перенапряжение на электроде определяется как разность потенциалов между данным электродом и таким же обратимым электродом в том же самом растворе» [55]. Перенапряжение частично можно отнести за счет изменения концентраций ионов в непосредственной близости от электродов, и это поддается количественному учету. Основная же часть перенапряжения считается перенапряжением активации. Для того чтобы понять его сущность, рассмотрим энергетический барьер, который существует между ионами в растворе и в металле, т. е. поступим так же, как в случае обратимого электрода. Прежде чем ион сможет покинуть раствор, разрядиться и выделиться в виде атома или молекулы, он должен преодолеть барьер. Скорость этого процесса, согласно закону Больцмана, пропорциональна $\exp[-(E/RT)]$, где E — энергия активации. E должно быть некоторой функцией от электродного потенциала. Отрицательный ион, например, разряжается тем легче, чем выше положительный потенциал электрода. Боуден [56] рассмотрел случай, когда E является линейной функцией перенапряжения V , так что $E = W - \alpha VF$, где W — высота энергетического барьера для обратимого электрода (рис. 28), α — безразмерный коэффициент, а F — число Фарадея. Скорость, с которой одновалентные ионы разряжаются на единице площади поверхности электрода, равна плотности тока i , следовательно,

$$i = Ke^{-(W-\alpha VF)/RT}, \quad (70)$$

где K — константа. Отсюда видно, что логарифм плотности тока пропорционален перенапряжению [57]. Это уравнение позволяет определить α и W ,

так как

$$\left(\frac{d \ln i}{dV}\right)_T = \frac{\alpha F}{RT} \quad (71)$$

и

$$\left(\frac{d \ln i}{dT}\right)_V = \frac{W - \alpha VF}{RT^2} \quad (72)$$

Уравнение (70) можно переписать в следующем виде:

$$\ln i = \ln i^0 + \alpha VF/RT,$$

где i^0 — плотность тока при обратимо действующем электроде. Некоторые численные результаты, полученные Боденом с сотрудниками, приведены в табл. 12. Заметим, что водород выделяется из растворов кислот на ртутном

Таблица 12

Константы для перенапряжения водорода на поверхности ртути при 25° С

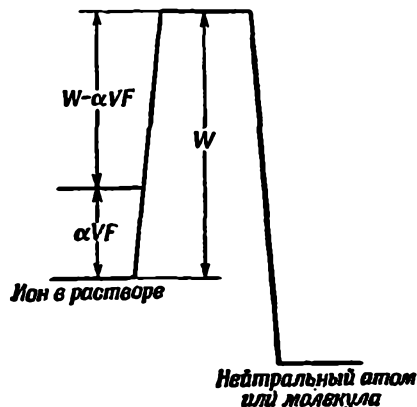
Раствор	α	i^0 , а/см ²	W , ккал	K , а/см ²
0,2 н. NaOH	0,24	$6,9 \cdot 10^{-9}$	8,65	0,014
0,2 н. NaOD	0,24	$2,3 \cdot 10^{-9}$	10,7	0,15
0,2 н. H ₂ SO ₄	0,52	$6 \cdot 10^{-12}$	18,0	85
0,2 н. D ₂ SO ₄	0,52	$0,8 \cdot 10^{-12}$	20,9	1500

электроде в 7,5 раз быстрее, чем дейтерий. Следовательно, если вести электролиз раствора кислоты, в котором находятся одновременно H⁺ и D⁺, то раствор будет обогащаться тяжелым изотопом, дейтерием. Этот метод обычно применяется для получения тяжелой воды.

При использовании близко расположенных никелевых электродов можно продолжать электролиз и испарение до тех пор, пока оставшийся раствор не будет содержать до 95% D₂O. Окончательное разделение производят медленной фракционной перегонкой. Уравнение (70) выполняется также при выделении кислорода из растворов кислот на аноде из платины ($\alpha=0,5$; $i^0=3,7 \cdot 10^{-11}$, $W=18,7$).

Теории водородного перенапряжения [58] различаются по выбору стадии, определяющей скорость процесса. Такой стадией считают или рекомбинацию двух адсорбированных атомов водорода (Тафель), или реакцию между адсорбированными атомами водорода и H₃O⁺ (Хориути), или разряд H₃O⁺ электронами, выделяющимися из металла (Герни), или, наконец, переход протона от H₃O⁺ к металлу (Фрумкин, Хориути и Поляни).

Р и с. 28. Схема энергетического барьера на границе между раствором и металлом для обратного электрода.



Частичная десольватация иона, например превращение H₃O⁺ · nH₂O в H₃O⁺ · (n - 1)H₂O, является еще одной возможной ступенью, определяющей скорость этого процесса; это имеет место при кислотном-щелочном катализе гидролиза эфира. Перенапряжение на металлах — важный фактор в сложном ряде процессов, которые приводят к коррозии металлов [59].

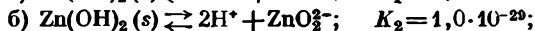
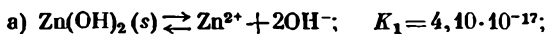
Упражнения

1. Опишите, как изменяется pH раствора при титровании мольного раствора слабой кислоты мольным раствором гидроксида натрия, и обсудите вопрос о выборе индикатора для такого титрования.

Рассчитайте при 25°С pH раствора, который является децимольным в отношении уксусной кислоты и мольным в отношении уксуснокислого натрия. Чем важны смеси такого типа? (K_a для уксусной кислоты при 25°С = $1,8 \cdot 10^{-5}$ *г-моль/л.*)

2. Сформулируйте правило фаз и объясните, что означают термины «фаза», «компонент», «степень свободы». Разберитесь применение правила фаз к процессу аллотропического превращения серы и процессу затвердевания двухкомпонентных систем.

3. Расскажите подробно, в чем заключается точный метод измерения pH раствора и каковы принципиальные основы этого метода. В насыщенном водном растворе гидроксида цинка устанавливаются следующие равновесия:



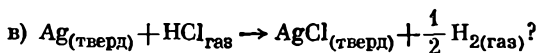
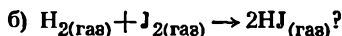
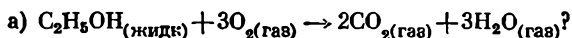
K_1 и K_2 — произведения растворимости в (*г-ион/л*)³. Исходя из допущения, что цинк в насыщенном растворе присутствует только в виде ионов Zn^{2+} и ZnO_2^{2-} , выведите уравнение, связывающее общую концентрацию цинка с концентрацией ионов водорода; определите pH, при котором общая концентрация цинка минимальна, и найдите концентрации Zn^{2+} и ZnO_2^{2-} при этом pH. [$K_w = 10^{-14}$ (*г-ион/л*)²].

4. Обсудите закономерности распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Приведите иллюстрирующие примеры.

Уксусная кислота находится в водном растворе в виде простых молекул (диссоциацией можно пренебречь), в то же время в бензоле она, как предполагают, частично димеризована. Считая, что вся уксусная кислота в любом растворе может быть определена прямым титрованием, выведите выражение, которое а) указывало бы, что ассоциация приводит к образованию действительно двойных молекул, и б) позволило бы определить степень ассоциации.

5. Расскажите, как можно изготовить концентрационный элемент и какие данные можно получить, измеряя электродвижущую силу этого элемента.

6. Как можно экспериментально определить теплоту реакции в следующих случаях:

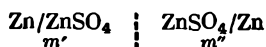


Опишите в общих чертах необходимые теоретические предпосылки.

7. Расскажите об использовании концентрационных элементов для измерения средних коэффициентов активности ионов сильных электролитов в водных растворах. Каким образом можно качественно объяснить изменение этой величины с концентрацией?

8. Рассмотрите в общем виде вопрос о возникновении разности потенциалов на границе между двумя жидкостями. Укажите, как она сказывается при измерении электродвижущих сил. Рассмотрите, насколько обоснованы попытки ее устранения.

Используя уравнение Гиббса — Дюгема, покажите, как можно по данным о *э. д. с.* концентрационного элемента с переносом и данным о давлении паров растворов рассчитать число переноса иона в водном растворе простой соли. Выведите формулу, применимую к элементу



(m' и m'' — моляльности).

9. Дайте определение свободной энергии Гиббса (G) и объясните, почему эта функция особенно важна для химической термодинамики.

Выведите уравнение Гиббса — Гельмгольца.

При 300° К атомные теплоемкости Ag(тв.) и Hg(жидк.) равны 6,09 и 6,65 кал/г-атом-град соответственно, а молекулярные теплоемкости AgCl(тв.) и Hg₂Cl₂(тв.) равны 12,14 и 24,30 кал/г-моль-град.

Рассчитайте значение d^2E/dT^2 в микровольтах на (град)² при данной температуре, где E — э. д. с. элемента:



(1 вольт-фарадей = 23 100 кал.)

10. Предложите один метод для определения трех из пяти следующих величин и дайте ему краткое физическое обоснование:

- степени ассоциации мономера органической кислоты в димер в газовой фазе;
- состава смеси O¹⁶O¹⁶ и O¹⁸O¹⁸;
- равновесия в газовой фазе между бутаном и изобутаном;
- давления паров ртути при 25° С;
- растворимости хлористого серебра в воде при 25° С.

11. Определите температуры плавления и кипения шестифтористого нептуния, используя следующие выражения для давления пара над твердым и жидким веществом (в мм рт. ст.) [60]:

твердое вещество: $\lg = 18,4813 - 2,699 \lg T - 2892/T$,

жидкое вещество: $\lg = 14,6125 - 2,347 \lg T - 1913/T$.

ЛИТЕРАТУРА

- G i a u q u e, J. Amer. Chem. Soc., 53, 507, 1931.
- F r e d e r i c k, H i l d e r b r a n d, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1436, 1938.
- V a n s t o n e, Trans. Chem. Soc., 97, 429, 1910.
- R o b e r t s - A u s t e n W., R o s e T. K., Proc. Roy. Soc., A67, 105, 1901.
- R e i n d e r s, Z. physikal. Chem., 32, 494, 1900.
- Landolt-Börnstein's Tabellen.
- G l e w, M o e l w y n - H u g h e s, Discuss. Faraday Soc., Discussion, 15, p. 150, 1953.
- R e x, Z. physikal. Chem., 55, 355, 1906.
- v a n A r k e l, V l e s, Rec. Trav. chim., 55, 407, 1936.
- B o h o n, C l a u s s e n, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1571, 1951.
- R o o z e b o o m, Rec. Trav. chim., 3, pp. 29, 59, 84, 1884.
- S c h r ö d e r, Abren's Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Vol. 29, 1927.
- C l a u s s e n, J. Chem. Phys., 19, 1425, 1951.
- v a n S t a c k e l b e r g, Naturwiss., 36, 327, 359, 1949.
- P a u l i n g L., M a r s h R. E., Proc. Nat. Acad. Sci., 38, 112, 1952.
- J o h n s t o n e J., J. Amer. Chem. Soc., 32, 938, 1910.
- B ä c k s t r ö m, J. Amer. Chem. Soc., 47, 2432, 1925.
- K e y e s, J. Amer. Chem. Soc., 34, 779, 1912.
- I s a m b e r t, Compt. rend., 92, 919, 1881.
- P e l a b o n, Compt. rend., 128, 824, 1899.
- T a y l o r G. B., H u l e t t G. A., J. Phys. Chem., 17, 565, 1913.
- L a n n u n g A., Z. physikal. Chem., 170, 134, 1934.
- B o u s f i e l d W. R., B o u s f i e l d C. E., Proc. Roy. Soc., A103, 429, 1923.
- B o u s f i e l d W. R., Trans. Faraday Soc., 13, 401, 1918; G i b s o n R. E., A d a m s L. H., J. Amer. Chem. Soc., 55, 2679, 1933; F r a z e r J. C. W., L o v e l a c e B. F., ibid., 36, 2439, 1914; S t o k e s R. H., ibid., 69, 1291, 1947; 67, 1689, 1945.
- R o b i n s o n R. A., S t o k e s R. H., Electrolytic Solutions, Butterworth, London, 1955.
- Z e r n i c k e J., Chemical Phase Theory, Kluwer's, Deventer, 1957.
- N e r n s t, Z. physikal. Chem., 8, 110, 1891.

28. Hendrixson, Z. anorg. Chem., 13, 73, 1897.
29. Moelwyn-Hughes, Trans. Chem. Soc., 850, 1940.
30. Davies M., Jones P., Patnaik, Moelwyn-Hughes, Trans. Chem. Soc., 1249, 1951.
31. Rothmund, Drucker, Z. physikal. Chem., 46, 827, 1903.
32. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics and the Free Energies of Chemical Substances, p. 331, McGraw-Hill, 1923. (Есть русский перевод: Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1936).
33. Johnstone H. F., Lerpla P. W., J. Amer. Chem. Soc., 56, 2233, 1934.
34. Stiles, Felsing, J. Am. Chem. Soc., 48, 1543, 1926.
35. Scheffer, de Wijs, Rec. Trav. chim., 44, 655, 1925.
36. Helmholtz, Phil. Mag., 5, 348, 1878; Nernst, Z. physikal. Chem., 2, 613, 1889.
37. Butler J. A. V., Proc. Roy. Soc., A112, 129, 1926; Chemical Thermodynamics, Vol. II, p. 200, Macmillan, London, 1934.
38. Bodenstein, Geiger, Z. physikal. Chem., 49, 79, 1904.
39. Dolezalek, Z. physikal. Chem., 26, 321, 1898.
40. Gerke, Z. physikal. Chem., 44, 1684, 1922; Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie, 4th. ed., p. 305, Leipzig, 1934.
41. McInnes, Principles of Electrochemistry, p. 113, Reinhold, New York, 1939.
- 41a. Glasstone, Introduction to Electrochemistry, van Nostrand, New York, 1942; McInnes, The Principles of Electrochemistry Reinhold, New York, 1939; Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions Prentice-Hall, New York, 1938.
42. Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., 19, 729, 1924.
43. Meyer G., Z. physikal. Chem., 7, 447, 1891.
44. Richards, Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 41, 1732, 1919.
45. Henderson P., Z. physikal. Chem., 59, 118, 1907; 63, 325, 1908.
46. Lewis G. N., Sargent L. W., J. Amer. Chem. Soc., 31, 363, 1909.
47. McInnes, Yeh, J. Amer. Chem. Soc., 43, 2563, 1921.
48. Planck, Ann. Physik., 40, 561, 1890.
49. McInnes, The Principles of Electrochemistry, Reinhold, New York, 1939.
50. См. [49], стр. 162.
51. Mellanby, J. Physiol., 33, 338, 1905; см. Scatchard в Cohn, Edsall, Proteins, Aminoacids and Peptides, Reinhold, New York, 1943.
52. Donnan F. G., Z. Electrochem., 17, 572, 1911.
53. Adair G. S., J. Amer. Chem. Soc., 51, 696, 1929; Donnan F. G., Guggenheim E. A., Z. physikal. Chem., 162, 346, 1932; Adair G. S., Trans. Faraday Soc., 33, 1106, 1937; Bolam T. R., The Donnan Equilibria, Bell, London, 1932.
54. Bjerrum N., Z. physikal. Chem., 110, 656, 1924.
55. Bowden F. P., Agar J. N., Ann. Rep., 35, 90, 1938.
56. Bowden F. P., Proc. Roy. Soc., A126, 107, 1929.
57. Tafel, Z. physikal. Chem., 50, 641, 1905.
58. Bockris J. O'M., Chem. Reviews., 43, 525, 1948.
59. Evans U. R., Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 2nd. Ed., Arnold, London, 1946.
60. Malm, Weinstock, Weaver, J. Phys. Chem., 62, 1506, 1958.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ГАЗАХ

В химической статике рассматриваются равновесные состояния; в химической динамике — механизмы реакций и скорости установления равновесий. Химическая термодинамика позволяет установить, как далеко может пойти реакция; химическая кинетика — с какой скоростью она идет. Как бы быстро ни происходило или как бы сложно ни было межмолекулярное взаимодействие при равновесии системы, число атомов или молекул какого-либо данного сорта, образующихся за данный промежуток времени, должно равняться числу частиц, исчезающих за то же время. Поэтому для того, чтобы установить механизм и определить скорость химического превращения, необходимо работать с системами, далекими от положения равновесия. Для этих целей необходимо установить изменения во времени концентраций всех видов молекул. Такие измерения предпочтительно проводить методами прямого химического анализа, или, в тех случаях, когда это невозможно, использовать подходящие физико-химические измерения, основанные на химических анализах и откалиброванные по ним. Рацемацию и некоторые другие внутримолекулярные перегруппировки можно, например, изучить по изменению во времени оптической активности вещества. Скорость разложения пятиоксида азота была измерена по изменениям давления и окраски, сопровождающих этот процесс.

Интерпретация самой скорости реакции и влияния на нее изменения условий дает первую возможность проникновения в механизм химических превращений и позволяет понять поведение молекул при их взаимодействии. В ряде случаев на скорость химической реакции в газах влияют размеры реакционного сосуда и свойства материала, из которого он изготовлен. Водород и кислород, например, реагируют с различными скоростями в сосудах из серебра и кварца. Скорость некоторых химических реакций, таких, как реакция между водородом и хлором, зависит от освещения. Однако в этой главе такие гетерогенные и фотохимические реакции не рассматриваются.

На скорость всех химических реакций влияет температура. Поэтому кинетические измерения проводят при постоянной температуре.

Изучение химической кинетики в газовых системах естественно начать с описания различных встречающихся на практике кинетических типов реакций. Законы химической кинетики основаны на двух простых принципах, которые впервые были установлены при изучении реакций в растворах. Первый заключается в том, что скорость dx/dt химического превращения пропорциональна концентрациям реагентов, возведенным в целочисленные степени. Вторым принципом состоит в том, что суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии. Это аналогично тому, что общее время доставки телеграммы адресату в основном определяется време-

нем, которое почтальон тратит на дорогу. В дальнейшем проводится различие между порядком химической реакции и ее молекулярностью. Это различие состоит в том, что первый относится к дифференциальному уравнению, описывающему реакцию, а вторая — к ее механизму.

РЕАКЦИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В том случае, когда скорость изменения концентрации пропорциональна концентрации, говорят, что имеет место реакция первого порядка. Следовательно, если a — начальная концентрация, а $a-x$ — концентрация через промежуток времени t , то скорость реакции равна

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x). \quad (1)$$

Таким образом, k_1 обозначает долю молекул, распадающихся в единицу времени, или среднюю вероятность распада в единицу времени одной взятой наугад молекулы. k_1 имеет размерность частоты или единицы, деленной на время. Интегрирование* приводит к выражению

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (2)$$

Время $t_{1/2}$, соответствующее полураспаду ($x = \frac{1}{2}a$), равно

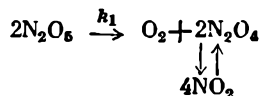
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Степень превращения (x/a) вещества за время t , прошедшее с начала реакции, составит

$$\frac{x}{a} = 1 - e^{-k_1 t}. \quad (3)$$

Эти соотношения являются историческим исходным пунктом химической кинетики [1].

Радиоактивный распад, как это было показано в гл. V, подчиняется закону первого порядка. По первому порядку протекают и многие другие процессы химического разложения сложных молекул, состоящих из более чем трех атомов, при условии, что концентрации этих молекул достаточно велики. Такой реакцией, впервые исследованной в гомогенной газовой фазе, является реакция разложения пятиоксида азота. Пятиокись азота превращается в кислород и четырехокись азота, которая в дальнейшем быстро диссоциирует с образованием равновесного количества двуоксида азота. Реакцию можно представить в следующем виде:



В расчетах изменения давления при разложении пятиоксида азота необходимо принимать во внимание процент диссоциации четырехоксида азота за соответствующее время. Исправленные таким образом увеличения давления в округленных числах (Даниэльс и Джонстон [2]) приведены во втором столбце табл. 1. В третьем столбце указаны константы первого порядка.

* Интегрирование этого и других дифференциальных уравнений, встречающихся в настоящей главе, детально объяснено в Приложении 9.

Таблица 1

Скорость разложения пятиоксида азота при 328,1°K

$t+0,276$, мин	Увеличение давления P , мм рт. ст.	$k_1 \times 10^2$, мин ⁻¹	Увеличение давления (рас- четные данные)
3	73		73
4	95	8,95	96
5	116	9,26	116
6	135	9,40	134
7	152	8,90	152
8	168	9,42	167
9	183	9,50	181
10	196	9,05	194
12	248	8,91	217
14	236	8,96	236
16	252	9,11	252
18	266	9,51	265
22	286	9,02	285
26	299	8,86	299
30	309	9,09	309
38	320	8,51	321
∞	331	—	—

Среднее значение $k_1 = 9,09 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹
 Среднее значение k_1 из повторных опытов равно
 $8,92 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹

Последние были рассчитаны по одному из вариантов уравнения (2), а именно по уравнению

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{P_\infty - P_1}{P_\infty - P_2}. \quad (4)$$

Преимуществом этого уравнения является то, что оно не требует определения момента начала реакции. Для того чтобы более ясно проиллюстрировать удовлетворительное совпадение опытных и рассчитанных величин, можно по уравнению (3) рассчитать увеличение давления, соответствующее какому-либо времени t . Уравнение (3) принимает в этом случае вид

$$P_t = P_\infty (1 - e^{-k_1 t}). \quad (5)$$

При использовании целочисленных величин t , приведенных в первом столбце, появляется разность между величинами $P_{\text{набл}}$ и $P_{\text{расч}}$, которая уменьшается по мере увеличения t . Это указывает на необходимость исправления времени начала отсчета на 0,276 мин. Такие дробные значения t дают удовлетворительно совпадающие с опытными данными результаты (см. четвертый столбец) во всем исследованном интервале, который охватывает около 97% полного превращения.

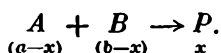
По среднему значению k_1 , полученному в двух сериях опытов, можно определить период полураспада, который оказывается равным 462 сек. Если разложение происходит строго по первому порядку, то период полураспада должен быть одним и тем же для всех начальных концентраций газа (a) при этой температуре. Действительно, эта величина оказывается постоянной для исходных давлений, отличающихся в 70 000 раз, однако при давлениях

ниже примерно 0,01 мм рт. ст. $t_{1/2}$ растет, т. е. константа первого порядка k_1 падает ниже своего предельного значения, характерного для области «высоких» давлений [3]. Уменьшение k_1 типично для реакций разложения различных газов, протекающих по первому порядку. Оно начинается при концентрациях, характерных для данной реакции и температуры. При разложении пропионового альдегида, для которого этот эффект был обнаружен впервые [4], k_1 начинает отклоняться от своего предельного значения при давлениях ниже 80 мм рт. ст.

Ясно, что стехиометрическое уравнение не дает ключа к определению порядка реакции.

РЕАКЦИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Когда молекулы типа A и B образуют при реакции молекулы типа P , скорость реакции dx/dt пропорциональна концентрациям обоих исходных веществ:



Этому случаю соответствует дифференциальное уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x), \quad (6)$$

которое после интегрирования дает для константы скорости реакции второго порядка следующее выражение:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (7)$$

Степень химического превращения при этом равна

$$\frac{x}{a} = \frac{1 - e^{k_2 t(a-b)}}{1 - \alpha e^{k_2 t(a-b)}}, \quad (8)$$

где $\alpha = a/b$. Если концентрации исходных веществ сильно отличаются друг от друга (например, $b \gg a$), то член $(b-x)$ в течение всей реакции остается практически постоянным (приблизительно равным b), и уравнение (7) принимает вид

$$k_2 b = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (9)$$

Это уравнение совпадает с уравнением (2) при условии, что $k_1 = k_2 b$. При этих условиях реакции второго порядка протекают, как реакции первого порядка, и поэтому называются реакциями псевдопервого порядка.

Особый случай, когда исходные вещества имеют одинаковые концентрации ($a=b$), не следует непосредственно из уравнений, написанных выше*. Дифференциальное уравнение при этом условии имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2. \quad (10)$$

После интегрирования получим

$$k_2 = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right\} = \frac{1}{ta} \frac{x}{a-x}, \quad (11)$$

или

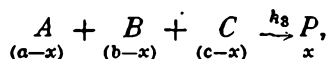
$$\frac{x}{a} = 1 - \frac{1}{1 + k_2 t a}. \quad (12)$$

* В этом случае кинетические уравнения (11) и (12) можно получить, раскрывая неопределенности, получающиеся при $a \rightarrow b$ из уравнений (7) и (8). — Прим. не рев.

Как и следовало ожидать, большинство химических реакций имеет второй кинетический порядок, но почти все исследованные гомогенные реакции в газовой фазе осложнены протеканием параллельных или последовательных реакций.

РЕАКЦИИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

Скорость реакции, отвечающей уравнению



равна

$$dx/dt = k_3(a-x)(b-x)(c-x). \quad (13)$$

Отсюда для константы скорости после интегрирования получим соотношение

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x}. \quad (14)$$

Для случая, когда $c \gg a$ и $c \gg b$, это уравнение принимает форму уравнения псевдоторого порядка:

$$k_3 c = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (15)$$

При $b = c$ требуется отдельное интегрирование дифференциального уравнения*

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)^2, \quad (16)$$

которое приводит к выражению

$$k_3 = \frac{1}{t(a-b)^2} \left\{ \frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right\}. \quad (17)$$

Реакции третьего порядка относительно немногочисленны. Они относятся главным образом к последнему классу ($B \equiv C$; $b = c$). Третий порядок обычно характерен для побочных реакций.

Важно отметить, что изолированные процессы, для которых справедливы эти простые соотношения, встречаются редко. В природе обычно наблюдаются системы одновременно протекающих реакций.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Для реагирующих систем с различными концентрациями всех реагентов скорость в общем виде равна

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n, \quad (18)$$

где n — порядок реакции. После интегрирования имеем

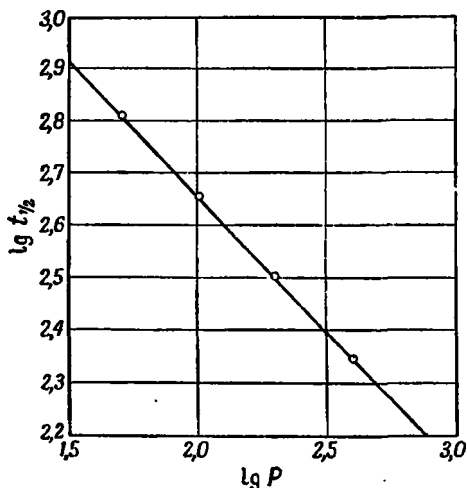
$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right\}. \quad (19)$$

* См. примечание на стр. 968. — *Прим. перев.*

Полагая, что $x = \frac{1}{2} a$, получим общее уравнение для периода полураспада:

$$t_{1/2} = \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n} \right] \frac{1}{a^{n-1}} \quad (20)$$

Таким образом, угол наклона прямой, отвечающей зависимости $\lg t_{1/2}$ от $\lg a$, позволяет определить величину $(1-n)$. Для конверсии параводорода в орто-водород при 923° К и соответствующих давлениях были найдены периоды полураспада, приведенные в табл. 2 [5]. Зависимость логарифмов этих двух величин представлена графически на рис. 1. Тангенс угла наклона прямой равен $-0,516$. Следовательно, $n-1=0,516$, или с достаточной степенью точности $n=3/2$. Для реакций, рассмотренных в предыдущих разделах, коэффициенты наклона должны были бы иметь целочисленные величины 0, 1, 2 соответственно.



Р и с. 1. Экспериментальное определение кинетического порядка реакции орто-пара-превращения водородов.

Таблица 2

Значения давления и времени полураспада для пара-орто-превращения водорода при 923° К

Давление, мм рт. ст.	Время полураспада, сек
50	648
100	450
200	318
400	222

Как было показано выше, реакции второго порядка в случаях, когда один из реагентов находится в большом избытке по сравнению с другим, сводятся к реакциям первого порядка [уравнение (9)]; а реакции третьего порядка при избытке одного из реагентов проявляют себя как реакции второго порядка [уравнение (15)]. Эти закономерности можно использовать для определения порядка реакции (метод изолирования Освальда). Примем, что скорость реакций определяется уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^k(b-x)^\lambda(c-x)^\mu, \quad (21)$$

где k , λ и μ — не известны. Когда $c \ll a$ и $c \ll b$,

$$\frac{dx}{dt} \approx k_n a^k b^\lambda (c-x)^\mu, \quad (22)$$

т. е. реакция имеет порядок μ относительно компонента C . Когда $b \ll a$ и $b \ll c$,

$$\frac{dx}{dt} = k_n a^k c^\mu (b-x)^\lambda, \quad (23)$$

т. е. реакция имеет порядок λ относительно компонента B . Общий порядок реакции для системы, содержащей все компоненты в сопоставимых кон-

центрациях, равен

$$n = \kappa + \lambda + \mu. \quad (24)$$

Измерение начальной скорости реакции $(dx/dt)_0 = r$ представляет собой еще один метод определения порядка реакции. Действительно, если рассмотреть начальные скорости r_1 и r_2 реакции n -го порядка, соответствующие начальным концентрациям a_1 и a_2 , то можно написать

$$r_1 = k_n a_1^n. \quad (25)$$

и

$$r_2 = k_n a_2^n. \quad (26)$$

Отсюда следует, что

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(a_1/a_2)}. \quad (27)$$

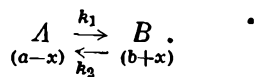
Большинство реакций в гомогенной газовой фазе имеют целочисленный или небольшой дробный порядок. Многие процессы, как будет показано ниже, при изменении условий меняют кинетический порядок.

Константа скорости реакции n -го порядка k_n имеет размерность (время)⁻¹ × (концентрация)⁻⁽ⁿ⁻¹⁾.

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Из уравнений (3), (8) и (12) следует, что степень превращения (x/a) стремится к единице при t , стремящемся к бесконечности. Поэтому полученные математические выражения, строго говоря, применимы только к процессам, идущим до конца. То, что большинство химических превращений не проходит полностью до конца, частично объясняет неудачную попытку найти среди множества реакций такие, для которых были бы точно справедливы выведенные кинетические выражения.

Следовательно, необходимо обратиться к кинетике реакций в системах, в которых после бесконечно большого промежутка времени все-таки сохраняется некоторая часть непрореагировавшего исходного вещества. В простейшем случае молекулы типа A превращаются по реакции первого порядка в молекулы типа B , а молекулы типа B по тому же кинетическому закону претерпевают обратное превращение. Если в исходной системе концентрации веществ A и B равнялись соответственно a и b , а за время t изменение концентрации составляло x , то можно написать



Следовательно,

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (28)$$

После интегрирования получаем

$$\left. \begin{aligned} \text{или} \quad (k_1 + k_2) &= \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \\ x &= a [1 - e^{-(k_1+k_2)t}], \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

где

$$\alpha = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}. \quad (30)$$

При t , равном бесконечности, $x_\infty = \alpha$. Преобразуя уравнение (3), получим

$$\frac{b+x_\infty}{a-x_\infty} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (31)$$

После бесконечно большого промежутка времени концентрации будут равны $(a-x_\infty)$ и $(b+x_\infty)$. Эти концентрации являются не зависящими от времени, постоянными или равновесными концентрациями молекул А и В, так что

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (32)$$

Тот же результат можно получить для данного случая более просто, приняв в уравнении (28) $dx/dt=0$, но этот метод отвечает скорее стационарным, а не равновесным условиям.

Уравнение (31) можно написать в следующем виде:

$$\left(\frac{x}{a}\right)_{t=\infty} = \frac{K-b/a}{K+1}. \quad (33)$$

Полученное уравнение является общим уравнением для обратимых мономолекулярных реакций. Оно, таким образом, должно быть справедливо и для частного случая, когда в исходной системе нет молекул В.

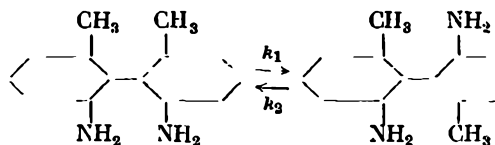
При $b=0$

$$\left(\frac{x}{a}\right)_{t=\infty} = \frac{K}{K+1}. \quad (34)$$

Этот результат противоречит уравнению (3)*, согласно которому $x/a_{t=\infty} = 1$. Очевидно, что прямая реакция может дойти примерно до конца, если $K \gg 1$. Случай, соответствующий $K=1$, отвечает симметричным условиям $k_1=k_2$ и $[A]_\infty = [B]_\infty$, которые примерно достигаются в реакциях изотопного обмена. В заключение отметим, что, поскольку $\alpha = x_\infty$, уравнение (29) можно записать в виде

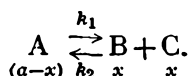
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x_t}. \quad (35)$$

Это соотношение по форме совпадает с уравнением (2), так что на основании результатов кинетических измерений, проведенных только с А или В, невозможно установить, обратима реакция или нет. С условиями, соответствующими обратимым реакциям первого порядка, наиболее полно согласуются химические реакции внутримолекулярных перегруппировок, таких, как рацемизация 2,2-диамино-6,6-диметил-дифенила [6]:



ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

Рассмотрим молекулы А, которые распадаются по реакции первого порядка на молекулы В и С и образуются из них вновь по реакции второго порядка



* Кроме случая, когда $K \rightarrow \infty$. — Прим. перев.

Пусть система вначале состоит исключительно из молекул А, тогда

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x^2. \quad (36)$$

После интегрирования получим

$$k_2 = \frac{1}{2at} \ln \left\{ \frac{a+x \left[(k_2/k_1)a - \frac{1}{2} \right]}{a-x \left[(k_2/k_1)a + \frac{1}{2} \right]} \right\}, \quad (37)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} a + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2}. \quad (38)$$

Степень разложения можно выразить следующим образом:

$$\frac{x}{a} = \left[\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} \alpha \operatorname{cth}(k_2 \alpha t) \right]^{-1}. \quad (39)$$

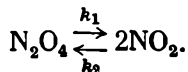
Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{при } t \rightarrow \infty, \operatorname{cth}(k_2 \alpha t) &\rightarrow 1 \\ \left(\frac{x}{a} \right)_{t=\infty} &= \left[\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} \alpha \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (40)$$

После возведения в квадрат и преобразования приходим к соотношению

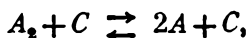
$$\left[\frac{x^2}{a-x} \right]_{t=\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (41)$$

Можно применить эти уравнения к обратимой диссоциации четырехоксида азота



При 298,1° К четырехокись азота разлагается в $1,6 \cdot 10^9$ раз быстрее пятиоксида азота, поэтому обычные аналитические или манометрические методы не дают возможности проследить за ходом реакции. Остроумный метод [7], основанный на измерении дисперсии звуковых волн, приводит к величине $k_1 = (5,3 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$. Величина $K_{298,1} = [\text{NO}_2]_e^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]_e = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ г-моль/л}$ — одна из наиболее давно известных констант равновесия [8]. Хотя скорость реакции ассоциации не была измерена при этой температуре, из уравнения (41) можно вычислить, что k_2 равно $(9,8 \pm 0,9) \cdot 10^8 \text{ л/г-моль} \cdot \text{сек}$.

Казалось бы, что обратимая диссоциация двухатомных молекул на атомы должна протекать в соответствии с приведенной здесь схемой. Однако опыт показывает, что молекулы распадаются по второму порядку, а рекомбинация атомов происходит по третьему порядку. Что касается эффективности третьей частицы при рекомбинации атомов, то почти все равно, что выбрать — атом или молекулу. Следовательно, приближенно этот процесс можно представить следующим образом:



где С — частица, не вступающая в химическую реакцию; концентрация С, следовательно, остается приблизительно постоянной. Если обозначить эту концентрацию через с, то можно использовать написанные выше уравнения, приняв, что k_1 фактически равно $k'_1 c$ и $k_2 = k'_2 c$.

Во многих случаях, отвечающих общей схеме $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ концентрации продуктов В и С малы, и с достаточно хорошим приближением можно принять, что $(a-x)$ остается постоянной величиной в течение всей исследуемой реакции. Это упрощает дифференциальное уравнение (36):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 x^2. \quad (42)$$

После интегрирования получим

$$k_2 = \frac{1}{2\beta t} \ln \frac{\beta+x}{\beta-x}, \quad (43)$$

или

$$x = \beta \operatorname{th} (k_2 \beta t), \quad (44)$$

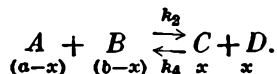
где

$$\beta = \sqrt{\frac{k_1 a}{k_2}}. \quad (45)$$

Эти уравнения являются частными случаями уравнений (37) и (39) и сводятся к ним, когда $(k_2/k_1)\alpha \gg \left(\pm \frac{1}{2}\right)$, т. е. когда $(k_2/k_1)a \gg 0$. Концентрации порядка 10^{-2} г-моль/л соответствуют при обычных температурах давлениям порядка 100 мм рт. ст. Если при этих условиях $k_2 \gg k_1$, то требуемое неравенство удовлетворено. Константа скорости k_1 реакции разложения молекул на ионы, как известно, очень мала из-за того, что ионизация требует затраты большого количества энергии. Константа скорости k_2 рекомбинации ионов очень велика благодаря действию сил кулоновского притяжения между ионами. Уравнения (43) и (44) отражают поведение таких систем однако только тогда, когда ионизация протекает не самопроизвольно, а вызывается рентгеновскими лучами [9].

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим кинетическую схему, в которой как прямое, так и обратное превращения являются бимолекулярными:



Если в начале реакции исходные вещества А и В имели соответственно концентрации a и b , а продукты реакции отсутствовали, то в некоторый момент времени t концентрации (x) обоих продуктов равны. Этому соответствует дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_4 x^2, \quad (46)$$

из которого следует, что

$$k_2 = \frac{1}{2(1-K)\beta t} \ln \frac{1 - \frac{x}{a+\beta}}{1 - \frac{x}{a-\beta}} \quad (47)$$

или

$$x = \frac{ab}{1-K} \left\{ \alpha + \beta \operatorname{cth} [t(k_2 - k_4)\beta] \right\}^{-1}, \quad (48)$$

где

$$K = k_4/k_2, \quad (49)$$

$$\alpha = (a + b)/2(1 - K) \quad (50)$$

и

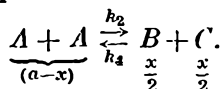
$$\beta = [(a - b)^2 + 4Kab]^{1/2}/2(1 - K). \quad (51)$$

В случае, когда $a = b$, получаются более простые формулы для константы скорости прямой реакции и степени превращения:

$$k_2 = \frac{1}{2at \sqrt{K}} \ln \frac{1 - \frac{x}{a}(1 - \sqrt{K})}{1 - \frac{x}{a}(1 + \sqrt{K})}, \quad (52)$$

$$\frac{x}{a} = \left[1 + \sqrt{\frac{k_4}{k_2} \operatorname{cth}(ta \sqrt{k_2 k_4})} \right]^{-1}. \quad (53)$$

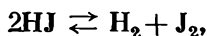
Если реагирующие молекулы A и B одинаковы, то a и b равны, и уравнения необходимо изменить, так как возрастание концентрации каждого из продуктов реакции в этом случае равно только половине уменьшения концентрации исходного вещества. Это становится ясным, если представить процесс следующим образом:



Теперь дифференциальное уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k_4\left(\frac{x}{2}\right)^2 = k_2(a-x)^2 - \frac{k_4}{4}x^2. \quad (54)$$

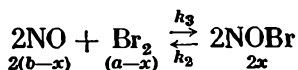
Уравнения (52) и (53) сохраняют силу, если заменить в этих уравнениях k_4 на $\frac{1}{4}k_4$ и, следовательно, K на $\frac{1}{4}K$. Получающиеся после этого уравнения были применены [10] для описания кинетики реакции



равновесие которой было рассмотрено в гл. XX.

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ТРЕТЬЕГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

Рассмотрим образование нитрозилбромиды из окиси азота и брома. Это типичный пример для данного вида реакций. Если $[\text{NO}]_0 = 2b$, $[\text{Br}_2]_0 = a$ и $[\text{NOBr}]_t = 2x$, то



и мгновенная скорость реакции равна

$$\frac{dx}{dt} = k_3[2(b-x)]^2(a-x) - k_2(2x)^2 = 4\{k_3(b-x)^2(a-x) - k_2x^2\}. \quad (55)$$

Интегральная форма этих уравнений слишком громоздка для практического применения. Однако можно воспользоваться условием равновесия

$$\frac{k_3}{k_2} = \left\{ \frac{[\text{NOBr}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]} \right\}_\infty = \left\{ \frac{x^2}{(b-x)^2(a-x)} \right\}_\infty = \frac{1}{K}$$

и написать

$$\frac{dx}{dt} = 4k_3\{(b-x)^2(a-x) - Kx^2\}. \quad (56)$$

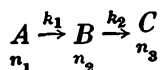
Заменяем производную dx/dt средней скоростью реакции $(\Delta x/\Delta t)$, измеренной через конечные промежутки времени Δt . Обозначив среднюю в этом интервале концентрацию реагирующих молекул индексом m , получим для константы скорости реакции третьего порядка следующее выражение:

$$k_3 = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{1}{4 \{(b-x)_m^2 (a-x)_m - Kx_m^2\}}. \quad (57)$$

При $273,7^\circ \text{K}$ значение k_3 составляет $2,34 \cdot 10^3$ (г-моль/л) $^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ [11]. При тех же условиях константа равновесия K_P равна $3,59 \cdot 10^{-3}$ атм, следовательно, K_C , согласно уравнению (25) гл. XX, равна $K_P/RT = 1,46_7 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. Таким образом, определенная косвенным путем константа скорости реакции второго порядка k_2 равна $0,344$ (г-моль/л) $^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Окись азота ведет себя кинетически аналогично и по отношению к хлору, йоду и кислороду [12].

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Пусть константы равновесия процессов разложения настолько велики, что в соответствии с уравнением (34) разложение протекает практически полностью. Хотя абсолютно необратимых реакций нет, но многие реакции практически близки к этому. Однако даже когда реакция необратима, она часто сопровождается другими процессами. Простейший случай — это разложение вещества A до промежуточного продукта B , который затем превращается в конечный продукт C , причем обе стадии этого процесса идут по первому порядку. Пусть исходная концентрация молекул A равна n_0 , а концентрации молекул A , B и C к моменту времени t равны соответственно n_1 , n_2 и n_3^* . Тогда получается простая кинетическая схема



и два дифференциальных уравнения

$$-\frac{dn_1}{dt} = k_1 n_1 \quad (58)$$

и

$$-\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_2 - k_1 n_1. \quad (59)$$

Из первого уравнения после интегрирования найдем

$$n_1 = n_0 e^{-k_1 t}, \quad (60)$$

что соответствует уравнению (3) в других обозначениях. Подставляя это выражение для n_1 в уравнение (59), получим

$$-\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_2 - k_1 n_0 e^{-k_1 t}. \quad (61)$$

Отсюда

$$n_2 = n_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\} \quad (62)$$

и

$$n_3 = n_0 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right\}. \quad (63)$$

* Обозначения изменены для приведения в соответствие с обозначениями, принятыми в гл. V, при рассмотрении радиоактивного распада.

Теперь допустим, что k_2 велико по сравнению с k_1 , тогда

$$n_3 = n_0(1 - e^{-k_1 t}), \quad (64)$$

т. е. скорость определяется величиной k_1 . Аналогично, когда $k_1 \gg k_2$, скорость реакции определяется величиной k_2 . Для этого случая

$$n_3 = n_0(1 - e^{-k_2 t}). \quad (65)$$

Этот пример является простой количественной иллюстрацией одного из основных принципов химической кинетики, о которых шла речь в начале этой главы.

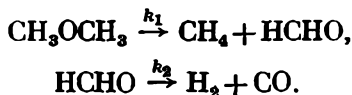
Когда концентрация n_2 промежуточного вещества В становится стационарной, $dn_2/dt = 0$. В этом случае из уравнения (62) следует, что $k_2 e^{-k_2 t} = k_1 e^{-k_1 t}$. Таким образом, при стационарных условиях имеет место особая форма уравнения (62):

$$n_2 = n_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right) e^{-k_1 t}. \quad (62a)$$

Сравнение с уравнением (60) показывает, что при этих условиях $n_2/n_1 = k_1/k_2$.

Эти законы были использованы в гл. V при рассмотрении кинетики радиоактивного распада.

Последовательные реакции протекают также и в газообразных системах. Было найдено, например, что разложение диметилового эфира в газовой фазе протекает в две мономолекулярные стадии [13]:



Окись этилена сначала превращается в активированную молекулу ацетальдегида, которая затем распадается на метан и окись углерода [14]:



Однако влияние добавок инертных газов указывает на существование дополнительных осложнений [15].

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

Рассмотрим случай, когда вещество разлагается до одного и того же конечного продукта по двум реакциям, одна из которых первого, а другая второго порядка. Тогда скорость определяется дифференциальным уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)^2, \quad (66)$$

которое после интегрирования дает [16]

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a - ax}{a - x} \right) \quad (67)$$

и

$$\frac{x}{a} = \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - \alpha e^{-k_1 t}}, \quad (68)$$

где

$$\alpha = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2 a}. \quad (69)$$

Период полураспада для таких реакций равен

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln(2 - \alpha) = \frac{1}{k_1} \ln \left[\frac{a + 2(k_1/k_2)}{a + (k_1/k_2)} \right]. \quad (70)$$

Примерами такого рода реакций могут служить разложения озона [17] и окиси азота [18].

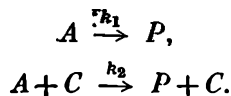
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химическая кинетика охватывает интересную группу явлений, именуемую катализом и заключающуюся в ускорении химического процесса каким-либо веществом, которое само не претерпевает заметных химических изменений. Скорость химического превращения в каталитической системе определяется суммой скоростей каталитической и некаталитической реакций. Обозначив dx/dt , как и раньше, через r , получим

$$r = r_0 + r_k. \quad (71)$$

В большинстве случаев каталитический эффект так велик, что r_0 пренебрежимо мало по сравнению с r_k . Зависимость r_0 от концентрации реагирующего веществ может иметь самый различный характер, для определения которого требуются точные данные, получаемые на основании опытов, описанных в предыдущих разделах. Точно такие же методы можно применить для установления соотношения между r_k и концентрациями реагирующих веществ и катализатора. Рассмотрим здесь только самые простые примеры.

Допустим, что реагирующее вещество A самопроизвольно превращается в продукт P по реакции первого порядка и что скорость r_k одновременного каталитического процесса, дающего тот же самый конечный продукт, прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующего вещества и катализатора. Этому случаю отвечает следующая схема реакции:



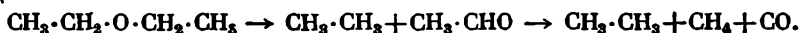
Уравнение скорости реакции принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2c(a - x). \quad (72)$$

Принимая во внимание, что c остается постоянным, после интегрирования получим

$$k_1 + k_2c = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = k_{\text{опыта}}. \quad (73)$$

Таким образом, кинетика реакции при какой-нибудь данной концентрации катализатора соответствует первому порядку, но величина наблюдаемой на опыте кинетической константы изменяется линейно с концентрацией катализатора. Построив график зависимости $k_{\text{опыта}}$ от c , по пересечению прямой с осью ординат можно найти k_1 , а по наклону прямой — k_2 . Разложение многих альдегидов и эфиров, катализируемое молекулярным иодом, описывается этой схемой [19]. Например, диэтиловый эфир разлагается сначала на этан и ацетальдегид, который затем разлагается на метан и окись углерода:



Как известно, при обычных условиях проведения опытов скорости этих двух некаталитических реакций сравнительно невелики, а скорости катали-

тических реакций пропорциональны произведениям концентраций реагирующего вещества и катализатора. Следовательно, в этом случае можно использовать уравнение (63), если заменить каждую из констант k на k_c .

РЕАКЦИИ ПЕРЕМЕННОГО КИНЕТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Использованное при изучении кинетики последовательных реакций положение о том, что концентрации активных промежуточных веществ в течение реакции могут достигать стационарных значений, оказалось очень плодотворным. С помощью этого принципа были объяснены основные черты кинетики ферментативных реакций [20]. Боденштейн [21] использовал его при изучении кинетики фотохимических реакций. Христиансен и Крамерс [22], работу которых мы теперь рассмотрим, впервые сформулировали этот принцип в общем виде.

Пусть в реагирующем газе концентрация обычных молекул исходных веществ составляет n молекул в 1 см^3 , а концентрации активных молекул исходных веществ и продуктов реакции — a и a' соответственно. Если химическое превращение претерпевают только активные молекулы исходных веществ, то они должны сначала давать также активные молекулы продуктов реакции. Таким образом, скорость образования активных молекул исходных веществ будет равна

$$\frac{da}{dt} = k_2 n^2 + \alpha k'_2 n a' - k_3 a - k_4 n a. \quad (74)$$

Четыре члена в правой части этого уравнения выражают следующие процессы: первый — образование активных молекул при столкновении очень быстрых нормальных молекул; второй — образование активных молекул при столкновении между нормальными молекулами и активными молекулами продуктов; третий — распад активных молекул при спонтанном химическом превращении; четвертый — исчезновение активных молекул путем дезактивации при столкновении с нормальными молекулами. Константа k_2 включает частоту столкновений ${}_n Z_n$ между нормальными молекулами в величину $e^{-E/RT}$. Аналогично k'_2 содержит частоту столкновений ${}_n Z'_a$ между нормальными и активными молекулами продуктов реакции. Множитель α , имеющий важное значение, учитывает то, что не все эти столкновения эффективны в отношении регенерации активных молекул исходных веществ. k_3 — истинная константа скорости реакции первого порядка. Она является мерой средней вероятности того, что активная молекула исходного вещества испытает химическое превращение в течение одной секунды. k_4 также включает частотный член ${}_n Z_a$, соответствующий числу столкновений между нормальными и активными молекулами исходных веществ, и фактор эффективности этих столкновений для дезактивации.

Из этих процессов только два ведут к образованию активных молекул продуктов реакции, и поэтому уравнение для скорости образования этих молекул приобретает вид

$$\frac{da'}{dt} = k_3 a - k'_2 n a'. \quad (75)$$

Для стационарных концентраций

$$\frac{da}{dt} = 0 \quad (76)$$

и

$$\frac{da'}{dt} = 0. \quad (77)$$

Из уравнений (75) и (77) имеем

$$k_3 a = k'_2 n a', \quad (78)$$

а из уравнений (74), (77) и (78) получим

$$a = \frac{k_2 n^2}{k_4 n + k_3 (1-a)}. \quad (79)$$

Измеряемая на опыте скорость реакции, т. е. скорость исчезновения нормальных молекул, равна

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 + \alpha k'_2 n a' - k_4 n a. \quad (80)$$

Но, согласно уравнениям (74) и (76), оказывается, что $-\frac{dn}{dt} = k_3 a$, так что

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_2 n^2}{(k_4/k_3)n + (1-a)}. \quad (81)$$

Это уравнение показывает связь между термическими и цепными реакциями, а также между реакциями первого и второго порядков независимо от того, являются ли они термическими или подобны цепным [22].

Обычным термическим реакциям соответствует $\alpha=0$. Цепным реакциям отвечают определенные значения α . Когда α больше единицы, говорят, что цепи разветвляются. В этом случае второе слагаемое в знаменателе — отрицательная величина. При относительно малых значениях n можно найти условия, при которых знаменатель приближается к нулю. Скорость $-dn/dt$ в этом случае стремится к бесконечности, что соответствует взрывному ускорению реакции.

Когда $\alpha=1$, т. е. когда при столкновении одной молекулы активного продукта с нормальной молекулой получается точно одна молекула активного исходного вещества, получим

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{k_2 k_3}{k_4} \right) n. \quad (82)$$

Следовательно, согласно теории цепных реакций данный механизм может объяснить реакции первого порядка при всех давлениях.

В обычных термических реакциях, идущих не по цепному механизму, активные молекулы продукта не играют никакой роли. Величина α и соответственно второй член в уравнении (74) становятся равными нулю, и уравнение Христиансена — Крамерса упрощается, принимая вид

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_2 n^2}{(k_4/k_3)n + 1}. \quad (83)$$

Как видно из этого уравнения, различие между реакциями первого и второго порядков оказывается зависящим только от отношения величин n и k_3/k_4 . При относительно низких концентрациях, когда $n \ll k_3/k_4$, реакция приближается к истинной реакции второго порядка

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2, \quad (84)$$

а когда $n \gg k_3/k_4$, реакция протекает по первому порядку:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_2 k_3 n}{k_4}. \quad (85)$$

Таким образом, имеются два условия, при которых возможно протекание реакции по первому порядку, хотя первичный процесс активации,

происходящий при столкновении молекул, имеет второй порядок. То, что активация по второму порядку не противоречит протеканию реакции первого порядка, было предсказано заранее [23]. Однако в то время, когда была опубликована теория Христиансена — Крамерса, были известны только три реакции в газовой фазе, идущие по кажущемуся первому порядку. При этом в двух из них определенную роль играли поверхностные процессы. С появлением работы Гиншельвуда и Томпсона [4] к рассмотренному выше примеру разложения пятиоксида азота прибавилась вторая реакция первого порядка в газовой фазе, при этом были получены опытные данные, позволяющие отдать предпочтение второму из двух толкований, использованных в теории Христиансена — Крамерса.

Следует отметить еще одну частную форму уравнения (81). Если первый член в знаменателе этого уравнения пренебрежимо мал по сравнению со вторым, то

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_2 n^2}{(1-\alpha)}. \quad (86)$$

Сравнение этого уравнения с уравнением (84) показывает, что при указанных условиях скорость реакции в $1/(1-\alpha)$ раз больше скорости процессов активации. Поэтому величину $1/(1-\alpha)$ можно рассматривать как длину цепи.

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА. КАЖУЩАЯСЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Уравнение Вант-Гоффа $d \ln K/dT = q/RT^2$ устанавливает связь между температурной зависимостью константы равновесия K , измеренной при постоянном объеме или давлении, и теплотой q , поглощенной при этих условиях, т. е. разностью энергии (ΔE) или теплосодержания (ΔH) конечных продуктов и исходных веществ [уравнения (21) и (25) гл. XX]. Для выяснения зависимости константы скорости k от температуры Аррениус [24] предложил использовать аналогичное уравнение:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (87)$$

где E_A — разность энергии активных и неактивных молекул исходных веществ. Величина E_A , определяемая из этого дифференциального уравнения, будет в дальнейшем называться кажущейся, или аррениусовской, энергией активации. При этом остается открытым вопрос о ее зависимости от температуры. Сам Аррениус считал E_A истинной константой и, таким образом, при интегрировании получил

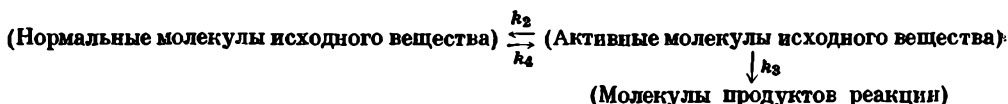
$$\ln k = \text{const} - \frac{E_A}{RT} \quad (88)$$

или, полагая $\text{const} = \ln A$,

$$k = A e^{-E_A/RT}, \quad (89)$$

где A — также не зависит от температуры. Константы A и E_A находятся из графика зависимости $\ln k$ от $1/T$. При этом A определяется по отрезку, отсекаемому прямой линией на оси ординат ($1/T=0$), а E_A равно коэффициенту наклона прямой, умноженному на $-R$. Оказалось, что обе константы специфичны для различных химических реакций (рис. 2). О том, насколько это уравнение хорошо передает истинную зависимость константы скорости от температуры, можно судить по данным табл. 3, в которой сопоставлены значения k , рассчитанные по уравнению (89), с некоторыми экспериментальными данными, относящимися к уже рассмотренным реакциям.

Значительно большее значение, чем получение арифметического совпадения, имеет основная идея Аррениуса: молекулы, претерпевающие химическое превращение, энергетически богаче обычных молекул, из которых состоит стабильная система. Таким образом, кинетически даже простейшая реакция должна проходить через несколько стадий, подобных следующим:



Самая медленная из прямых стадий этого процесса определяет его общую скорость. При отсутствии цепного механизма стационарную концентрацию активных молекул можно найти из уравнения

$$\frac{da}{dt} = k_2 n^2 - k_3 a - k_4 n a; \quad (74a)$$

скорость реакции описывается уравнением (83).

Не трудно убедиться, что при протекании реакции в основном по второму порядку скорость реакции определяется скоростью образования активных молекул [уравнение (84)]. При протекании реакции в основном по первому порядку скорость реакции будет определяться скоростью спонтанного превращения активных молекул в продукты реакции [уравнение (85)]. Если равновесие устанавливается в отсутствие химического превращения, то

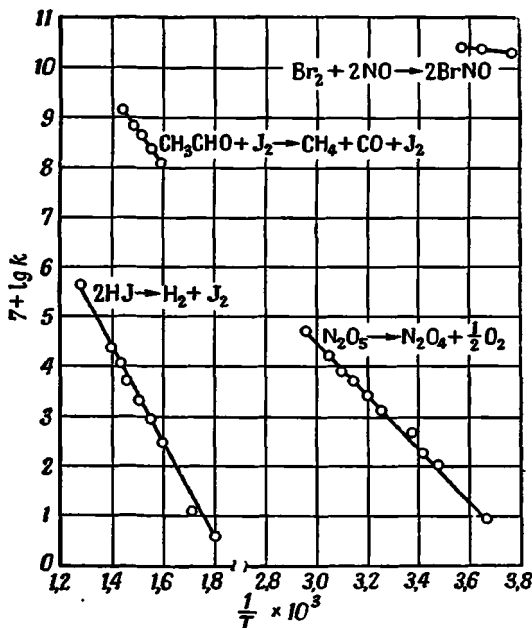
$$\frac{a}{n} = \frac{k_2}{k_4}. \quad (90)$$

Это соотношение представляет собой кинетическую форму закона Больцмана для отношения концентраций активных и нормальных молекул. Следовательно, измеряемую на опыте константу скорости мономолекулярной реакции можно записать, согласно уравнению (85), в виде следующего уравнения:

$$k_1 = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = k_3 \left(\frac{k_2}{k_4} \right) = k_3 \cdot (\text{Фактор Больцмана}). \quad (91)$$

Это говорит о том, что при условиях протекания реакции первого порядка химическое превращение не приводит к нарушению или изменению больцмановского распределения энергии.

В то время как уравнение Аррениуса [уравнение (87)] в дифференциальном виде применимо почти во всех случаях, его интегральная форма (88), основанная на допущении независимости E_A от температуры, имеет более ограниченную область применения. Во-первых, этому противоречат некоторые из наиболее точных экспериментальных данных. Так, например,



Р и с. 2. Линейная зависимость $\ln k$ от $1/T$, согласно уравнению Аррениуса.

Таблица 3

Данные, характеризующие применимость уравнения
Аррениуса

T, °K	$k, (\text{л/г-моль})^{n-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	
	опытные величины	из уравнения (89)
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2; n=1; A=4,95 \cdot 10^{13}; E_A=24710$		
273,1	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$7,67 \cdot 10^{-7}$
288,1	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$0,82 \cdot 10^{-5}$
293,1	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$
298,1	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$
308,1	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
313,1	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$
318,1	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$
323,1	$7,59 \cdot 10^{-4}$	$8,80 \cdot 10^{-4}$
328,1	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
338,1	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2; n=2; A=9,17 \cdot 10^{10}; E_A=44450$		
556	$3,52 \cdot 10^{-7}$	$3,11 \cdot 10^{-7}$
575	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$
629	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$
647	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$8,96 \cdot 10^{-5}$
666	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$
683	$5,12 \cdot 10^{-4}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$
700	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$
716	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$
781	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}; n=3; A=2,7 \cdot 10^4; E_A=1300$		
265,2	$2,12 \cdot 10^{+3}$	$2,16 \cdot 10^{+3}$
273,7	$2,35 \cdot 10^{+3}$	$2,34 \cdot 10^{+3}$
288,0	$2,68 \cdot 10^{+3}$	$2,70 \cdot 10^{+3}$
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{I}_2; n=2; A=4,03 \cdot 10^{12}; E_A=33200$		
631	$1,23 \cdot 10^{+1}$	$1,22 \cdot 10^{+1}$
647	$2,30 \cdot 10^{+1}$	$2,37 \cdot 10^{+1}$
663	$4,48 \cdot 10^{+1}$	$4,42 \cdot 10^{+1}$
676	$7,71 \cdot 10^{+1}$	$7,17 \cdot 10^{+1}$
695,5	$1,44 \cdot 10^{+2}$	$1,43 \cdot 10^{+2}$

данные Боденштейна по скорости разложения иодистого водорода более точно отвечают уравнению*

$$\lg k_2 = -5196/T + 16 \lg T - 41,032,$$

а не простому уравнению

$$\lg k_2 = -9712/T + 10,9624,$$

использованному при составлении табл. 3. Несмотря на то, что температурное изменение E_A наблюдается для многих других реакций, величина dE_A/dT часто не может быть определена из-за экспериментальных трудностей. Во-вторых, простая статистическая трактовка скорости реакции [26] показывает, что уравнение (89) справедливо только при очень ограниченных условиях. Рассмотрим, например, реакцию первого порядка, идущую со скоростью, которая достаточно мала и не приводит к нарушению закона распределения Больцмана. Число молекул N_a , находящихся в активном состоянии и обладающих энергией ϵ_a , равно

$$N_a = N \frac{P_a e^{-\epsilon_a/kT}}{\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT}}, \quad (\text{II}, 13)$$

где N — общее число молекул в системе, а суммирование (которое приводит к сумме по состояниям) производится по всем значениям i . Теперь пусть для каждой молекулы, находящейся в состоянии a , имеется вероятность k_a прореагировать в течение одной секунды. Тогда число молекул, реагирующих в секунду, будет, очевидно, равно

$$-\frac{dN}{dt} = N \frac{\sum_a k_a P_a e^{-\epsilon_a/kT}}{\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT}}.$$

Но константа первого порядка определяется из уравнения (1) как $k_1 = -(1/N)(dN/dt)$. Следовательно,

$$k_1 = \frac{\sum_a k_a P_a e^{-\epsilon_a/kT}}{\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT}}.$$

Если продифференцировать это выражение по температуре, считая, что вероятность реакции активных молекул k_a величина постоянная**, то получится

$$\frac{dk_1}{dT} = \frac{\sum_a k_a P_a e^{-\epsilon_a/kT} \frac{\epsilon_a}{kT^2}}{\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT}} - \frac{\sum_a k_a P_a e^{-\epsilon_a/kT} \sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT} \frac{\epsilon_i}{kT^2}}{\left(\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT}\right)^2},$$

так что

$$kT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\sum_a k_a P_a e^{-\epsilon_a/kT} \epsilon_a}{\sum_a k_a P_a e^{-\epsilon_a/kT}} - \frac{\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT} \epsilon_i}{\sum_i P_i e^{-\epsilon_i/kT}}.$$

* Численное значение коэффициента перед логарифмом у Боденштейна равно 15,865. Приведенное здесь число взято из анализа данных Касселя [25].

** Был рассмотрен также случай, когда k_a зависит от температуры [27].

Первый член этого выражения представляет собой среднюю энергию (ϵ^*) активных молекул, а второй — среднюю энергию ($\bar{\epsilon}$) всех молекул. Следовательно,

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\epsilon^* - \bar{\epsilon}}{kT^2}. \quad (92)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (97), видим, что

$$E_A = N_0(\epsilon^* - \bar{\epsilon}). \quad (93)$$

Из общего выражения для средних энергий молекул известно, что $\bar{\epsilon}$ даже в классических системах [уравнение (63) гл. II] обычно является функцией температуры, так что кажущаяся энергия активации E_A должна всегда зависеть от температуры, за исключением маловероятного случая, когда обе энергии ϵ^* и $\bar{\epsilon}$ одинаково зависят от T .

Если энергия активации представляет собой предельную величину общей кинетической энергии [28], то активные молекулы отличаются от обычных только тем, что они быстрее движутся. Однако предложенный Толманом вывод уравнения Аррениуса показал, что нет необходимости определять форму энергии активации. Колебательная и вращательная энергии почти обязательно входят в нее. Более того, при столкновениях молекул обычно происходит переход энергии из одной формы в другую.

То, что молекулы должны обладать перед реакцией некоторой критической энергией, является важным, но не единственным условием протекания реакций. Во всех реакциях выше первого порядка важную роль должно играть также число столкновений молекул друг с другом. В свете этих двух условий мы и рассмотрим статистическую теорию некоторых реакций второго порядка.

КЛАССИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕАКЦИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Данные, которые будут обсуждаться в этом разделе, приведены в табл. 4. Из них можно видеть, что различие между скоростями отдельных реакций определяется в основном различием кажущихся энергий активации. Данные по разложению закиси азота, которое протекает преимущественно по второму порядку, исключены, поскольку основная реакция $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ сопровождается реакцией первого порядка $N_2O \rightarrow N_2 + O$ и, кроме того, ускоряется неизбежно присутствующими малыми количествами окиси азота [29]. За исключением процесса разложения озона, все реакции, приведенные в табл. 4, сопровождаются обратными процессами, что было количественно учтено при расчете их скоростей.

Согласно классической теории, число двойных столкновений в 1 см^3 в секунду с энергией молекул, не меньшей E , определяется соотношением

$$n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT} \left[\frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} + \frac{(E/RT)^{s-2}}{(s-2)!} + \dots + 1 \right].$$

В этом выражении n — число молекул в 1 см^3 , r — радиус молекулы, $2s$ — число квадратичных членов, на которые можно разложить критическую энергию E . Межмолекулярные силы здесь не учитываются. Это выражение переходит в уже выведенные ранее соотношения (89) и (87) гл. II соответственно при $s=1$ и $s=2$. Сущность классической теории реакций второго порядка заключается в том, что число молекул, реагирующих в 1 см^3 за 1 сек , при-

Таблица 4

Константы уравнения Аррениуса для реакций второго порядка, включающих не более шести атомов (реакции с участием свободных атомов исключены)

Номер реакции	Реакция	E_A , кал/г-моль	A , л/г-моль·сек	Температурная область, °К
1	$2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	13 880	$4,15 \cdot 10^{10}$	274 ± 13
2	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	28 250	$5,9 \cdot 10^{15}$	438 ± 85
3	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	26 860	$9,4 \cdot 10^9$	566 ± 96
4	$\text{H}_2 + \text{JCl} \rightarrow \text{HJ} + \text{HCl}$	33 900	$1,58 \cdot 10^{12}$	496 ± 18
5	$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	39 450	$1,56 \cdot 10^{11}$	689 ± 113
6	$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	44 450	$9,17 \cdot 10^{10}$	689 ± 113
7	$\text{D}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{DH} + \text{DCl}$	53 200	$2,93 \cdot 10^{12}$	804 ± 39

Примечания к реакциям, перечисленным в таблице.

1. Для этой реакции данные были получены косвенным методом. Для константы равновесия $K_p(\text{атм}) = 7 \frac{N_0}{p} \cdot P_{\text{Br}_2} / p^2 \text{NOBr}$ Боденштейн и Краус нашли, что $K_p(\text{атм}) = -2867/T + 8,025$; следовательно, по уравнениям (25) гл. XX и (41) гл. XXII имеем $K_V = [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] / [\text{NOBr}]^2 = 1,54 \cdot 10^6 \cdot \exp(-12 550/RT)$. Используя уравнение (56) и данные табл. 3, получим приведенные здесь значения констант.

2. После критической проверки данных Клемента [93], Ризенфельда и Бошгольцера [17], а также Белтона, Гриффита и Мак-Коупа [94] автор пришел к выводу, что приведенные значения E_A и A имеют точность ± 450 кал и $\pm 41\%$ соответственно.

3. По данным Боденштейна и Рамштетера [95], E_A имеет точность ± 2000 кал, а A — точность $\pm 8\%$.

4. По данным Болнера [96].

5, 6. По данным Боденштейна [97].

7. По данным Гросса и Штейнера [98].

нимается равным числу активных столкновений в 1 см^3 за 1 сек. Таким образом, скорость реакции $-(dn_A/dt)$ или $-(dn_B/dt)$ приравнивается к приведенному выше выражению. Константа скорости реакции второго порядка в л/моль·сек определяется соотношением [ср. уравнение (6)]

$$k_2 = \frac{N_0}{1000} \left(-\frac{dn}{dt} \right) \frac{1}{n_A n_B}.$$

Отсюда, пренебрегая всеми членами ряда, кроме первого, получим

$$k_2 = \frac{N_0}{1000} (r_A + r_B)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT} \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}. \quad (94)$$

Наиболее простой способ сравнения опытных данных с теорией состоит в подстановке в это уравнение найденной на опыте константы скорости реакции второго порядка при средней температуре опыта и радиусов молекул, определенных из спектроскопических данных, если они имеются в распоряжении (табл. 6 гл. X и табл. 3 гл. XI). Тогда, используя подходящие значения s , можно решить это уравнение относительно E и сопоставить найденную величину с опытным значением энергии активации.

Согласно уравнению (87), эта величина равна

$$E = E_A + \left(s - \frac{3}{2} \right) RT. \quad (95)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 5. При $s=1$ наблюдается удовлетворительное согласие для реакций, приведенных в табл. 4 под номерами 1, 3, 5 и 6. Абсолютные скорости реакций 1 и 6 при средней температуре 471°K отличаются в $2 \cdot 10^{13}$ раз.

Таблица 5

Рассчитанные и опытные значения энергии активации (ккал/моль)

Номер реакции	Реакция	$r_A + r_B, \text{ \AA}$	s	E (расчетные значения)	$E_A + \left(s - \frac{3}{2}\right) RT$
1	$2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	2,5	1	13 806	13 608
2	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	2	9	34 580	34 775
3	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	2	1	27 270	26 298
4	$\text{H}_2 + \text{JCl} \rightarrow \text{HJ} + \text{HCl}$	1,521	2	34 737	34 392
5	$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	1,704	1	39 380	38 786
6	$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	1,604	1	42 616	43 786
7	$\text{D}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{DH} + \text{DCl}$	1,008	2	54 090	54 000

Несоответствие между опытными и рассчитанными величинами не превышает ошибок опыта. Этот вывод был сделан Траутцом [30] и независимо от него Льюисом [31], которому немецкие публикации в период первой мировой войны были неизвестны. Уравнение Траутца и Льюиса получается при подстановке $s=1$ в уравнение (94):

$$k_2 = \frac{N_0}{1000} (r_A + r_B)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT}. \quad (96)$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$k_2 = Z_0 e^{-E/RT}, \quad (96a)$$

где Z_0 — стандартное число столкновений, равное

$$Z_0 = \frac{N_0}{1000} (r_A + r_B)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}. \quad (97)$$

Скорости реакций 4 и 7 больше тех, которые получаются при расчете в предположении $s=1$, но они очень хорошо совпадают с величинами, получаемыми из уравнения (94) при $s=2$. Для разложения озона необходимо принять такие значения s , которые хотя и возможны, но кажутся слишком большими. Двух квадратичных членов достаточно для объяснения относительного движения центров тяжести пары молекул. Таким образом, для внутримолекулярных степеней свободы движения (трех колебательных и двух вращательных) каждой молекулы остается по четыре пары квадратичных членов. Отсюда можно сделать вывод, что классическая теория способна объяснить реакции второго порядка в газовой фазе с точки зрения молекулярной статистики.

Было высказано предположение [32] о том, что обмен изотопных атомов пары двухатомных молекул происходит значительно легче в тех случаях, когда межатомные расстояния в них равны. Рассмотрим, насколько эта идея плодотворна при объяснении величины энергии активации реакции 7. Межядерные расстояния в неактивированных молекулах равны 0,7416 и 1,2746 Å. Согласно уравнению (52) гл. X, для смещения ядра в стабильной молекуле дейтерия на 0,533 Å требуется затрата 55,77 ккал. При отсчете от нулевой энергии $(1/2)h\nu_e$ энергия смещения оказывается равной 51,34 ккал, что не очень сильно отличается от найденной на опыте величины энергии активации, приведенной в табл. 4. Другие приложения этой гипотезы Вилларса [32] приведены ниже.

Скорости реакции второго порядка между сложными молекулами, такими, как бугадиен [33] и циклопентадиен [34], соответственно в 10^{-4}

и 10^{-7} раз меньше числа активных столкновений. Эти отношения можно учесть, введя эмпирический множитель P , по уравнению

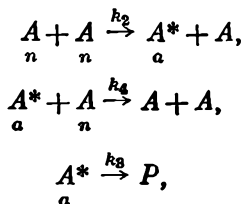
$$k_2 = PZ_0 e^{-E_A/RT}. \quad (98)$$

Здесь Z_0 — стандартная частота столкновений [уравнение (97)]. Неэффективность активных столкновений в этих случаях можно объяснить необходимостью пространственной ориентации молекул при столкновении, а также необходимостью совпадения фаз колебаний сталкивающихся молекул. Объяснение величин P , превышающих единицу, также не представляет трудности, т. к., согласно уравнениям (87) и (94),

$$P = \frac{e^{-(s-3/2)}}{(s-1)!} \left[\frac{E_A}{RT} + \left(s - \frac{3}{2} \right) \right]^{s-1}.$$

КЛАССИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Чтобы объяснить реакцию первого порядка, переходящую при низких давлениях в реакцию второго порядка, приходится рассматривать по меньшей мере три процесса. Обозначим молекулы исходного вещества через A , их концентрацию через n , а концентрацию активных молекул A^* через a . В таком случае указанными тремя процессами будут



где P — продукт реакции. Как уже было показано, теория Христиансена и Крамерса [22] в простейшем виде приводит к следующему выражению для мгновенной скорости реакции:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_2 n^2}{(k_4/k_3)n + 1}. \quad (83)$$

На основании уравнения (1) суммарная или наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка может быть записана в следующем виде:

$$k_1 = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dt}.$$

Следовательно,

$$k_1 = \frac{k_2 n}{(k_4/k_3)n + 1}. \quad (99)$$

Воспользуемся этим уравнением при рассмотрении данных для двух тщательно изученных реакций. Первый и второй столбцы табл. 6 содержат данные Гинпельвуда и Аски [13] по разложению диметилового эфира при 777°K . Из рис. 3 видно, что наблюдаемая на опыте константа скорости реакции первого порядка, рассчитанная по интервалам времени, необходимым для достижения определенной степени разложения, возрастает с увеличением исходной концентрации и асимптотически стремится к пределу. Эти факты согласуются и с уравнением (99). Форма кривой на рис. 3, такая же как и кривой зависимости эквивалентной электропроводности от разведения (гл. XVIII) или как у изотермы адсорбции (гл. XIX).

Таблица 6

Разложение диметилового эфира при 777° К

Начальное давление, мм рт. ст.	Время, необходимое для разложения на 31%, сек	$k_1 \times 10^4$, сек ⁻¹	Начальная концентрация, мм/л
28	1980	1,88	0,58
58	1500	2,48	1,20
91	1140	3,26	1,89
150	900	4,13	3,12
171	824	4,61	3,55
241	667	5,57	5,01
261	670	5,54	5,42
312	665	5,58	6,48
321	625	5,94	6,67
394	590	6,29	8,18
422	508	7,31	8,76
509	465	7,98	10,47
586	484	7,65	12,17
636	538	6,90	13,21
807	559	6,64	16,61
894	497	7,45	18,57

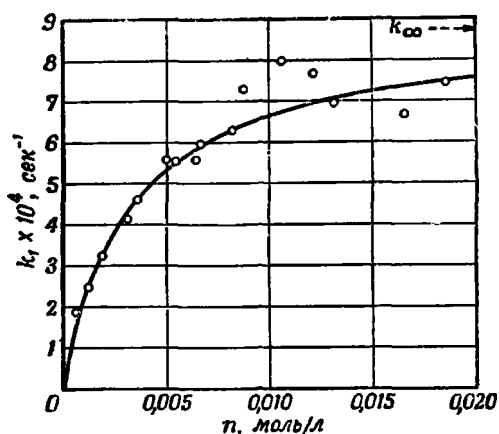


Рис. 3. Разложение диметилового эфира при 777° К (по данным Гиншельвуда и Аски).

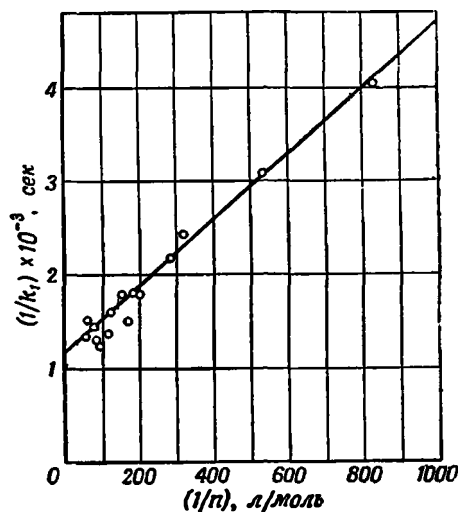


Рис. 4. Разложение диметилового эфира при 777° К.

В таких случаях анализ данных облегчается и становится более точным при спрямлении кривых. В данном примере необходимо только в уравнении (99) взять соотношение обратных величин

$$\frac{1}{k_1} = \frac{k_4}{k_3 k_2} + \frac{1}{k_2} \frac{1}{n}. \quad (100)$$

Обработанные таким образом данные для диметилового эфира приведены на рис. 4. Прямая линия на этом рисунке и кривая на рис. 3 соответ-

ствуют уравнению

$$\frac{1}{k_1} (\text{сек}) = 1,18 \cdot 10^8 + \frac{3,52}{n (\text{моль/л})}, \quad (101)$$

из которого при сравнении с уравнением (100) находим, что

$$k_2 = 2,84 \cdot 10^{-1} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

и

$$k_4/k_3 = 3,35 \cdot 10^2 \text{ л/моль}.$$

Сравним сначала константу скорости реакции второго порядка k_2 с величиной, получаемой из уравнения (94), которое можно написать в виде

$$k_2 = Z_0 e^{-E/RT} (E/RT)^{s-1} / (s-1)!; \quad (102)$$

здесь Z_0 определяется по уравнению (97).

Подставив численные значения основных констант, получим

$$\lg Z_0 (\text{л/моль} \cdot \text{сек}) = 9,4426 + 2 \lg (r_A + r_B) (\text{Å}) + \\ + (1/2) \lg [T (M_A + M_B) / M_A M_B], \quad (103)$$

где M — молекулярный вес (кислород $M = 16$). Точные значения радиусов в этом случае не известны. Из критического объема значение r получается равным около 2,3 Å. Гиншельвуд и Аски использовали величину 2,5 Å. Поступив в настоящем случае точно так же, как и в предыдущем разделе, методом последовательных приближений найдем значение s , которое при подстановке в уравнение (102) дает лучшее соответствие с опытными данными. При $s=6$ $E = E_A + \frac{9}{2} RT$. Опытная величина E_A равна 58500 кал. Это приводит к $E = 65\,450$ кал и $k_2 = 1,75 \cdot 10^{-1}$ л/моль · сек. При $s=7$ найдем, что $E = 66\,994$ кал и $k_2 = 5,28 \cdot 10^{-1}$ л/моль · сек. Следовательно, первое значение s приводит к лучшему согласию с опытом. Если принять, что каждое столкновение между активной и нормальной молекулами приводит к дезактивации, то можно отождествить k_4 с Z_0 и таким образом получить значения истинной мономолекулярной константы распада активных молекул

$$k_3 = k_4/335 = Z_0/335 = 4,03 \cdot 10^{11}/335 = 1,20 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}.$$

Среднее время жизни активных молекул будет тогда равно

$$\tau_0 = 1/k_3 = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ сек}.$$

Проанализируем таким же образом данные по разложению пятиоксида азота, полученные Шумахером и Шпренггером [35] в области низких давлений при 35° С. Эти данные можно описать уравнением

$$\frac{1}{k_1} (\text{сек}) = 6,5 \cdot 10^8 + \frac{4,75 \cdot 10^{-2}}{n (\text{моль/л})}.$$

Сравнение с уравнением (100) приводит теперь к следующим результатам: $k_2 = 2,11 \cdot 10^1$ л/моль · сек; $k_4/k_3 = 1,37 \cdot 10^5$ л/моль. Энергия активации, по Аррениусу, приведенная в табл. 3, равна 24 710 кал. Из межъядерных расстояний и валентных углов можно получить правдоподобное значение $r = 2$ Å. В соответствии с уравнением (97) в этом случае Z_0 оказывается равным $1,06 \cdot 10^{11}$ л/моль · сек. При $s=19$ E равно 36 420 кал [уравнение (95)]. Константа скорости реакции второго порядка, рассчитанная по уравнению (102), равна $2,13 \cdot 10$ л/моль · сек, что согласуется с точностью до 1% с наблюдаемой величиной. Вычитая пару квадратичных членов, соответствующую относительно движению центров масс сталкивающихся молекул, и деля остав-

шуюся величину на 2, найдем, что каждая молекула может распределять энергию активации по девяти степеням свободы внутреннего движения. Таким образом, остается еще большое количество видов внутреннего движения, подобных, например, движениям по связи N=O, которые, вероятно, не играют роли в активации. С другой стороны, когда энергия распределяется по внутренним степеням свободы только одной молекулы, ее структура достаточно сложна и соответствует 18 парам квадратичных членов, если включить внутренние вращения. В целом деление квадратичных членов поровну между двумя молекулами кажется более разумным динамическим распределением. Если снова предположить, что k_4 можно отождествить с Z_0 , т. е. принять, что столкновения между активными и нормальными молекулами в отношении дезактиваций эффективны на 100%, то можно найти k_3 — истинную константу скорости реакции первого порядка, соответствующую спонтанному распаду активных молекул. Это дает

$$k_3 = k_4 / 1,37 \cdot 10^5 = 7,74 \cdot 10^5 \text{ и } \tau_0 = 1/k_3 = 1,29 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$$

Таким образом среднее время жизни активной молекулы N_2O_5 оказывается в 1555 раз больше времени жизни активных молекул диметилового эфира. Эти пределы охватывают интервал, в котором обычно заключены времена жизни термически активных молекул.

Когда s относительно велико, оказывается возможным экспериментально из данных, полученных с большой точностью, установить уменьшение кажущейся энергии активации с ростом температуры. Для реакций в растворах (гл. XXIV) этот метод использовался практически. В рассматриваемом случае, если положить $s=19$, уравнение (95) принимает вид

$$E_A = 36\,420 - (35/2)RT. \quad (104)$$

Первоначальные данные Даниэльса, к сожалению, недостаточно точны для подобного анализа, так как, принимая одинаковую степень точности для всех его констант скорости от 0 до 65° C, можно найти, что $E_A = 25\,400 \pm \pm 800 \text{ кал}$ при 30° C и $E_A = 24\,650 \pm 360 \text{ кал}$ при 50° C. Следует обратиться к более точным данным других исследователей этой реакции в области высоких давлений, а также принять более достоверные значения для тех констант Даниэльса, которые независимо согласуются друг с другом в пределах одного процента. Величины в третьем столбце табл. 7 («принятые») считаются точными опытными данными.

Таблица 7

Критический анализ значений $k_1 \cdot 10^5 \text{сек}^{-1}$ для реакции разложения N_2O_5

t, °C	Экспериментальные данные	Принятая величина	Из данных табл. 3	Рассчитанные значения	
				по уравнению (105)	по уравнению (106)
25	3,38 [99]; 3,32 [100]; 3,65 [101]	3,35	3,43	3,48	3,35
35	13,47 [99]; 13,4 [102]; 13,0 [100]; 13,95 [101]	13,45	13,6	13,4	13,44
65	487 [99]; 471 [103]	479	484	475	479,7

Они могут быть достаточно хорошо описаны простым уравнением (89) с использованием констант, приведенных в табл. 3. Кассель [36] предложил уравнение

$$\lg k_1 = 13\,579 - 24\,591/4,575T, \quad (105)$$

хорошо отвечающее той же задаче. Более точным, чем оба эти уравнения, является выражение

$$\lg k_1 = 66,7661 - 18,0533 \lg T - 7920,87/T, \quad (106)$$

которое представляет собой наиболее точное эмпирическое соотношение между достоверными данными по кинетике разложения пятиоксида азота при высоких давлениях. Оказалось, что оно передает уменьшение E_A почти точно так, как это требуется при s , соответствующем наиболее точному согласию между теоретическими и экспериментальными скоростями. Согласно этому уравнению, $E = 36\,238$ кал, что только на 182 кал отличается от значения, найденного другим методом.

Хотя интерпретация реакций первого и второго порядков, основанная на уравнении (83), в целом кажется удовлетворительной, все же она недостаточно разработана, чтобы описать все факты. Например, опыты показывают, что графики, отвечающие уравнению (100), при высоких давлениях отклоняются от прямолинейности. Второй недостаток можно лучше всего увидеть при рассмотрении интегральной формы уравнения (83):

$$t = \frac{k_4}{k_3 k_2} \ln \frac{n^0}{n} + \frac{1}{k_2} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n^0} \right), \quad (107)$$

где n^0 — исходная концентрация. Это уравнение ясно указывает на совместное протекание реакций первого и второго порядков. Опыты, однако, показывают, что даже в области низких давлений кинетика реакции близка к кинетике реакций первого порядка.

Гиншельвуд и Аски [13] нашли, что отношение отрезков времени, необходимых для того, чтобы давление увеличилось на 25, 50 и 75% полного увеличения давления, равно 0,462 : 1 : 1,98. Теоретическое отношение этих величин для реакций первого порядка составляет 0,415 : 1 : 2, а для реакций второго порядка — 0,333 : 1 : 3. Наблюдаемые отношения почти одинаковы для опытов, проведенных при самых различных начальных давлениях. Среди многих гипотез, частично объясняющих эти факты, простейшей является та, которая рассматривает процесс активации при столкновении нормальных молекул с молекулами продуктов. В этом случае общая скорость активации при столкновениях не так тесно связана со степенью превращения, а определяется главным образом общей концентрацией газа. Скорость образования активных молекул в этом случае равна

$$\frac{da}{dt} = k_2 n^2 - k_3 a - k_4 n a - k_6 n p, \quad (108)$$

где p — текущая концентрация продуктов, k_6 — константа скорости дополнительно введенного бимолекулярного процесса активации. В случае стационарного процесса производная da/dt равна нулю и скорость химического превращения — $dn/dt = k_3 a$. Путем интегрирования ($p = n^0 - n$) получаем уравнение

$$t = \frac{1}{k_6 n^0} \ln \frac{n^0}{n} + \left[\frac{1}{k_6 n^0} + \frac{k_4}{k_3 k_2} \left(\frac{k_2}{k_6 - k_2} \right) \right] \ln \left[1 + \left(\frac{k_6 - k_2}{k_2} \right) \left(1 - \frac{n}{n^0} \right) \right]. \quad (109)$$

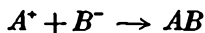
Из этого уравнения следует, что при малой разнице между k_2 и k_6 реакция будет приблизительно протекать по первому порядку, причем константа скорости реакции будет зависеть от начальной концентрации.

Гипотеза о том, что молекулы исходного вещества могут активироваться не только при столкновениях друг с другом, но и при двойных столкновениях с другими молекулами, подтверждается наблюдаемым на опыте уско-

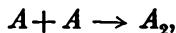
рением химических реакций при добавке посторонних газов, которые явно не принимают участия в реакциях. Например, добавка водорода к эфирам и альдегидам ускоряет их разложение. Однако добавка водорода к тетраэтилгерманию не оказывает никакого действия, а разложение бромистого этила даже замедляется. Таким образом, влияние добавок посторонних газов к реагирующим системам неодинаково. Это указывает на то, что условия, определяющие превращение и перенос энергии при столкновениях, также различны [13, 36, 37].

КЛАССИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕАКЦИЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

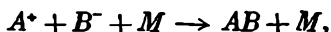
Глубокие изменения молекул протекают по стадиям, а не за один этап. Поэтому реакции третьего порядка встречаются сравнительно редко. Однако могут появиться такие динамические или химические ограничения, которые делают реакции третьего порядка неизбежными. При реакциях, относящихся к соединению противоположно заряженных ионов



или одинаковых атомов



всегда выделяется энергия, достаточная для разрыва образующейся связи. Поэтому превращение не будет иметь места, пока третья частица не стабилизирует образующийся при столкновении комплекс, удалив некоторую часть выделившейся энергии. Опыты показывают, что, действительно, противоположно заряженные ионы и сходные между собой атомы соединяются только при столкновениях, включающих третью частицу M . Такими частицами могут быть молекулы или атомы как находящиеся в объеме, так и адсорбированные на поверхности:



Поскольку третьи частицы не участвуют в химической реакции, их концентрация остается постоянной. Следовательно, рекомбинация атомов и ионов в газовой фазе будет реакцией второго порядка, но константа скорости бимолекулярной реакции окажется пропорциональной концентрации третьей частицы. Таким образом, в действительности идет реакция третьего порядка.

Для типичных реакций второго порядка (например, перечисленных в табл. 2) присутствие третьей частицы не является необходимым; например, атомный обмен в реакциях типа $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$, очевидно, может происходить при двойных столкновениях. Если, однако, химическое превращение относится к типу $A_2 + 2BC \rightarrow 2ABC$, то необходимо, чтобы в одно и то же время три молекулы встретились в одном месте, если только реакция не протекает через ряд последовательных стадий. Все изученные к настоящему времени реакции третьего порядка в газовой фазе, за исключением реакций рекомбинации одинаковых атомов и противоположно заряженных ионов, относятся к этому типу реакций, причем молекулами A_2 могут быть O_2 , N_2 , Br_2 или Cl_2 , а роль молекулы BC играет молекула окиси азота NO .

1. Реакции с участием двух атомов

Имеются точные данные по скорости рекомбинации атомов водорода [38], брома [39] и иода [40] в присутствии различных газов при $20^\circ C$. Константа скорости реакции третьего порядка, соответствующая рекомбина-

ции атомов брома, равна

$$-\frac{dn_{\text{Br}}}{dt} = k_3 n_{\text{Br}}^2 n_M.$$

Она изменяется от $0,03 \cdot 10^{-32}$ (см³/молекула)²·сек⁻¹ для реакции, когда третий партнер M —аргон, до $1,71 \cdot 10^{-32}$ (см³/молекула)²·сек⁻¹, когда M —окись углерода. Данные Кристи, Норриша и Портера [40] по скорости рекомбинации атомов иода в присутствии инертных газов указывают на закономерный рост константы в следующем ряду:

$$k_3 \cdot 10^{32} \text{ (см}^3\text{/молекула)}^2 \cdot \text{сек}^{-1} : 1,73 \text{ (He); } 1,86 \text{ (Ne); } \\ 2,42 \text{ (Ar); } 3,41 \text{ (Kr); } 3,44 \text{ (Xe).}$$

Константа скорости рекомбинации атомов водорода, по Штейнеру [38], в присутствии молекул водорода

$$-\frac{dn_{\text{H}}}{dt} = k_3 n_{\text{H}}^2 n_{\text{H}_2}$$

составляет 3,54 в тех же единицах. Эти константы скорости, хотя они и заметно отличаются друг от друга, все же имеют одинаковый порядок величины, который следует ожидать, если скорость химического изменения определяется просто числом тройных столкновений в единицу времени.

Чтобы определить число тройных столкновений между сферическими частицами в газовой фазе, поступим следующим образом. Обозначим радиусы молекул через r , концентрации молекул через n , а три сорта молекул отметим индексами A , B и C . Найдем сначала концентрации n_{AB} — пар молекул типа AB . При этом «пара» определяется из условия нахождения центра одной молекулы от центра другой на расстоянии $r_A + r_B$. Это число приблизительно пропорционально элементу объема $(4/3)\pi(r_A + r_B)^3$ и произведению концентраций $n_A n_B$. Следовательно,

$$n_{AB} = K (4/3) \pi (r_A + r_B)^3 n_A n_B,$$

где K — константа пропорциональности. Ее можно найти из условия, что n_{AB} должно равняться единице, когда $n_A = 1$, а $n_B = \sqrt{2}/(r_A + r_B)^3$, т. е. когда единичный объем содержит только одну молекулу A , помещенную в гранецентрированный ансамбль молекул B . Следовательно, $K = 3/4\pi \sqrt{2}$ и

$$n_{AB} = \sqrt{2} (r_A + r_B)^3 n_A n_B.$$

Число молекул типа C , которые пересекут площадь $4\pi(r_A + r_B + r_C)^2$ в 1 сек, равно произведению этой площади на $n_C v$, где v — относительная средняя скорость сближения, равная

$$\left[\frac{kT}{2\pi} \left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_A + m_B} \right) \right]^{1/2}.$$

Этому значению также равно число столкновений, происходящих в секунду между одной парой молекул AB и всеми молекулами C . Число тройных столкновений в n_{AB} раз больше и составляет

$$Z = n_A n_B n_C \cdot 4\pi (r_A + r_B + r_C)^2 (r_A + r_B)^3 \left[\frac{kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_A + m_B} \right) \right]^{1/2}. \quad (110)$$

Это соотношение совпадает с уравнением (100) гл. II, выведенным с использованием допущения Боденштейна [41] о том, что отношение двойных столкновений к тройным равно отношению диаметра молекулы к средней

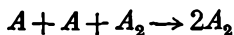
длине свободного пробега. В случае, когда A и B одинаковы, имеем

$$Z = n_A^2 n_C \cdot 4\pi (2r_A + r_C)^2 (2r_A)^3 \left[\frac{kT}{\pi} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{m_C} \right) \right]^{1/2}. \quad (111)$$

Применяя это уравнение к столкновениям между двумя атомами иода ($r_A = 2,66 \text{ \AA}$) и атомом аргона ($r_C = 1,92 \text{ \AA}$) при 293° K , найдем, что Z равно $1,69 \cdot 10^{-32} (\text{см}^3/\text{молекула})^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, что очень близко к найденной на опыте величине константы скорости [40]. Опытные и рассчитанные скорости согласуются даже более точно, чем этого можно было ожидать при такой грубой оценке, поскольку уравнение (111) содержит только один из трех членов. Если бы эти члены оказались примерно равными, то, избегая подсчета тех же самых молекулярных взаимодействий дважды, необходимо умножить Z на $3/2$, что приводит к почти точному согласию с опытными данными.

Предоставим читателю самому судить, насколько эта теория позволяет объяснить тенденцию роста k_3 при рекомбинации атомов иода в присутствии инертных газов с увеличением их атомного веса. Однако кажется ясным, что в кинетике рекомбинаций атомов почти все факты можно достаточно точно объяснить с точки зрения кинетической теории газов.

Для реакций типа



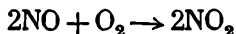
уравнение (111) приобретает очень простой вид, в особенности если предположить, что $r_{A_2} = 2r_A$. Так, обозначив массу атома через m , а радиус атома через r , получим

$$Z = n_A^2 n_{A_2} \cdot 256r^5 (10\pi kT/m)^{1/2}. \quad (112)$$

Для объяснения результатов Штейнера [38] для водорода, согласно этой трактовке, следует принять $r = 0,99 \text{ \AA}$. Это расстояние, конечно, больше боровского радиуса и даже больше, чем межъядерное расстояние в молекуле водорода. Не следует, однако, забывать, что при выводе уравнения (110) было сделано несколько упрощающих предположений, в том числе допущение о типе упаковки молекул в конденсированной системе.

2. Реакции с участием окиси азота

Кинетика реакции между окисью азота и кислородом



представляет большой интерес, поскольку было найдено, что константа скорости этой реакции уменьшается с ростом температуры [42]. Опытные значения константы скорости, интерполированные к одинаковым интервалам температуры, приведены в табл. 8 вместе со значениями константы, рассчитанными по эмпирическому уравнению [k_3 в $(\text{см}^3/\text{молекула})^2 \cdot \text{сек}^{-1}$]:

$$\lg k_3 = \overline{42},3627 + \lg T + 433,7/T. \quad (113)$$

Коэффициенты в этом уравнении были найдены по графику зависимости $\lg(k_3/T)$ от $1/T$ (рис. 5). Частичное объяснение этого явления, заслуживающего более подробного обсуждения, состоит в предположении о том, что стадией, определяющей скорость реакции, является взаимодействие между молекулами кислорода и димерными молекулами $(\text{NO})_2$, которые образуются из обычных молекул окиси азота с выделением тепла. Конечно, концентрация этих димерных молекул уменьшается с ростом температуры. Если скорость этого уменьшения больше скорости увеличения с ростом температуры числа столкновений, то общий температурный коэффициент будет отрица-

тельными. Используя данные, приведенные в табл. 12 гл. VII, это положение легко проверить количественно. Согласно методу, рассмотренному в гл. XX, можно найти, что константа равновесия процесса образования димерных молекул равна

$$\frac{n(\text{NO})_2}{n_{\text{NO}}^2} = 8r_A^2 h (\pi/m_A kT)^{1/2} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} e^{D_e/kT},$$

где r_A — радиус, m_A — масса молекулы NO, D_e — энергия диссоциации, ν — частота межмолекулярных колебаний в равновесном состоянии. Число столкновений молекул типа C с молекулами димера в одну секунду равно

$$n_C \cdot 4\pi(2r_A + r_C)^2 v,$$

где

$$v = \frac{kT}{2\pi} \left(\frac{2}{m_A} + \frac{1}{m_C} \right)^{1/2}.$$

Таблица 8

Константы скорости реакции
третьего порядка $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

T, °K	$H_{k(3)} \cdot 10^{39} \text{ (см}^6/\text{молекула)}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	
	опытные величины	значения, рассчитанные по уравнению (113)
270	25,16	25,13
370	12,89	12,68
470	9,04	9,07
570	7,59	7,58
670	6,86	6,86

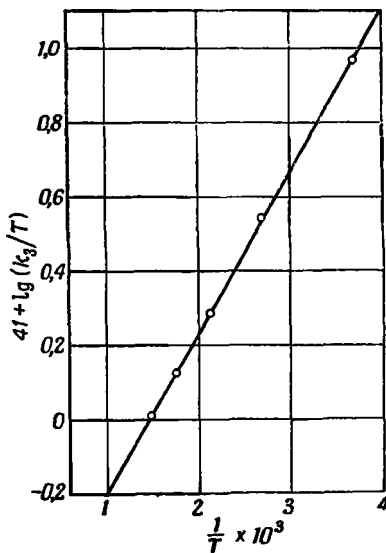


Рис. 5. Данные Боденштейна для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

При условии, что $h\nu$ много меньше kT , число тройных столкновений составит

$$Z = n_{\text{NO}}^2 n_{\text{O}_2} \cdot 128\pi^2 r_{\text{NO}}^4 \left(1 + \frac{r_C}{2r_{\text{NO}}} \right)^2 (kT/\nu) \frac{1}{m_{\text{NO}}} \left(1 + \frac{m_{\text{NO}}}{2m_C} \right)^{1/2} e^{D_e/kT}. \quad (114)$$

Подставляя числовые значения констант для молекул окиси азота и кислорода [табл. 6 гл. X, уравнение (30) гл. VII], найдем

$$Z = 5,09 \cdot 10^{-35} T e^{D_e/kT}.$$

Этот результат противоречит уравнению (113) в двух отношениях. Численный множитель здесь больше, чем в эмпирическом уравнении (свыше чем в 10^7 раз), а максимально допустимое значение D_e составляет лишь $2,71 \cdot 10^{-14}$ эрг по сравнению со значением $12,64 \cdot 10^{-14}$ эрг, или 1831 кал/моль, получаемым по уравнению (113). Боденштейн из других соображений [42] также пришел к выводу, что предположение об экзотермической димеризации окиси азота недостаточно для объяснения кинетических особенностей этой реакции.

Однако возможно, что реакция включает быстрое установление равновесия [43] $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$. Найденная на опыте скорость реакции в 10^7 раз меньше числа тройных столкновений. То же самое справедливо и для обра-

зования нитрозилбромида, хотя температурная зависимость в этом случае нормальна, а именно

$$k_3 \text{ (см}^3/\text{молекула)}^2 \cdot \text{сек}^{-1} = 4,57 \cdot 10^{-41} T e^{-750/RT}. \quad (115)$$

По сравнению с реакцией рекомбинации двух атомов реакция двух молекул окиси азота с третьей двухатомной молекулой является более медленной. Если использовать для реакции третьего порядка уравнение, аналогичное уравнению (98) для реакции второго порядка, то можно было бы прийти к выводу, что для реакции с участием окиси азота P примерно так же мало, как и для димеризации циклопентадиена.

3. Реакции между противоположно заряженными ионами

Если обозначить через n_+ , n_- и n концентрации катионов, анионов и нейтральных молекул, то уравнение для скорости рекомбинации ионов можно записать в виде

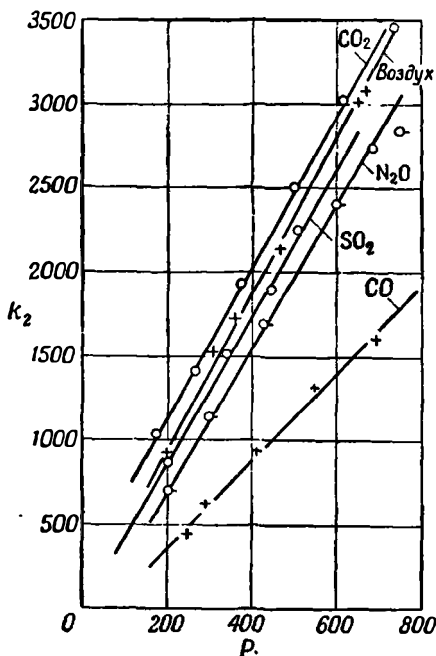
$$-dn_+/dt = -dn_-/dt = k_3 n n n, \quad (116)$$

где k_3 — константа тримолекулярной реакции. Приведенные выше причины обуславливают то, что реакция имеет кажущийся второй порядок, причем

$$k_2 = k_3 n. \quad (117)$$

Необходимо также принять во внимание скорость образования ионов, т. е. обратимость реакции [уравнение (43)]. Пропорциональность между опытной константой скорости реакции второго порядка и общей концентрацией изображена на рис. 6 [44]. Из наклона приведенных прямых можно найти, что для ионов, образующихся из трехатомных молекул в газовой фазе, k_3 равна $6,4 \cdot 10^{-26} \text{ (см}^3/\text{молекула)}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, а для ионов, образующихся из двухатомных молекул k_3 в тех же единицах равна $3,82 \cdot 10^{-26}$. Таким образом, ионы рекомбинируют примерно в два миллиона раз быстрее, чем атомы при тех же условиях. Величина этого отношения, совершенно независимо от динамических соотношений, достаточна для того, чтобы показать несостоятельность любой гипотезы, которая ищет объяснение большой скорости ионных реакций в высоких скоростях, с которыми две противоположно заряженные частицы приближаются друг к другу. k_2 при данном давлении изменяется пропорционально $T^{-7/8}$; экспоненты составляют $-2,5$ для воздуха, $-2,4$ для CO и $-2,2$ для N_2 . В области температур, превышающих 300°K , опытные данные одинаково хорошо описываются через кажущуюся энергию активации $E_A = 1400 - 10 T$. Таким образом, при температурах выше 140°K E_A становится отрицательной, как и для реакции между окисью азота и кислородом.

Классическую интерпретацию [9] этих фактов можно свести к следующему. Число столкновений между катионами и нейтральными молекулами,



Р и с. 6. Опытные константы скорости рекомбинации ионов при общем давлении P . Единица на оси ординат — $2,385 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$. Единица на оси абсцисс — 200 мм рт. ст.

согласно уравнению (85) гл. II, равно

$$Z = nn_+ (r + r_+)^2 (8\pi kT/\mu_+)^{1/2},$$

где $\mu_+ = mm_+/(m + m_+)$. Число соответствующих тройных столкновений равно произведению этой величины на вероятность того, что центр аниона окажется внутри сферического объема $(4/3)\pi R^3$, окружающего центр пары катион — молекула. Эта вероятность составляет примерно $(4/3)\pi R^3 n_-$. Если теперь допустить, что радиус захвата имеет равную по всем направлениям величину $R = e^2/kT$, то число столкновений между парами катион — молекула и анионами будет равно

$$Z = nn_+ n_- (8/3) \pi (r + r_+)^2 (2\pi kT/\mu_+)^{1/2} (e^2/kT)^3. \quad (118)$$

Подобное же уравнение найдено для чисел столкновений между парами анион — молекула и катионами. Очевидно, эта теория объясняет порядок реакции и приводит к величинам константы k_3 , которые изменяются при постоянной общей концентрации пропорционально $T^{-5/2}$. Однако эта теория имеет ряд недостатков. Она предсказывает бесконечно большую скорость реакции при абсолютном нуле, а также постоянно отношения k_2/n , что противоречит опытным данным [45]. Более того, она не учитывает энергию индукции, которая, как известно, должна проявляться в данном случае. Аналогичные трудности возникают при использовании уравнения (110), которое применительно к частицам с одинаковыми массами и радиусами имеют вид

$$Z = nn_+ n_- \cdot 9 (2r)^5 (3\pi kT/2m)^{1/2}. \quad (119)$$

Если стадией, определяющей скорость реакции, является столкновение между нейтральной молекулой и парой ионов, то в первую очередь необходимо определить концентрацию последних. Известно, что

$$\frac{n_{+-}}{n_+ n_-} = \frac{a_e^2}{v_e} \left(\frac{8\pi kT}{\mu_{+-}} \right)^{1/2} e^{D_e/kT}. \quad (\text{XVIII}, 128)$$

где a_e — расстояние между ионами в стабильной паре, v_e — частота межионных колебаний, D_e — энергия диссоциации пары и $\mu_{+-} = m_+ m_- / (m_+ + m_-)$. Если через s обозначить константу отталкивания в уравнении Мп, то для данного случая

$$v_e = \frac{1}{2\pi a_e} \left(\frac{sD_e}{\mu_{+-}} \right)^{1/2}; \quad D_e = \frac{e^2}{a_e} \left(1 - \frac{1}{s} \right).$$

Следовательно,

$$\frac{n_{+-}}{n_+ n_-} = 4\pi a_e^3 \left[\frac{2\pi kT a_e}{(s-1)e^2} \right]^{1/2} e^{D_e/kT}. \quad (120)$$

Число нейтральных молекул при концентрации n , которые подходят на расстоянии R к центру ионной пары в одну секунду, таким образом, равно

$$Z = n n_+ n_- \cdot 4\pi a_e^3 \left[\frac{2\pi kT a_e}{(s-1)e^2} \right]^{1/2} \cdot 4\pi R^2 \left[\frac{kT}{2\pi} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_+ + m_-} \right) \right]^{1/2} e^{D_e/kT}. \quad (121)$$

Если каждое такое столкновение приводит к рекомбинации ионов, то можно считать, что $E_A = RT - D_e$. Однако этот метод рассмотрения, устраняя отдельные трудности, с которыми встречалась ранняя классическая теория, все еще остается слишком упрощенным и неполным. Его можно улучшить введением гипотезы о стационарном состоянии [46], в соответствии с которой при изменении общего давления должно было бы наблюдаться изменение кажущегося порядка реакции. Однако опыты с ионами при низких давлениях затруднительны из-за каталитического влияния стенок сосуда.

НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ

Мы рассмотрели возможно более беспристрастно применение классической статистической механики к разнообразным газовым химическим реакциям различных кинетических порядков в широком интервале изменения температур и давлений. При этом предполагалось, что во всех случаях, кроме ионных реакций, исходные и промежуточные вещества, а также продукты реакции участвуют в реакции в виде молекул. Согласно основной теории Траутца и Льюиса, скорость бимолекулярной химической реакции пропорциональна произведению числа столкновений молекул на выражение Больцмана для доли молекул, обладающих энергией, равной или большей энергии активации. Два необходимых дополнения заключались в определении доли активных молекул в случае, когда энергия активации выражается более чем двумя квадратичными членами, и в применении принципа стационарности к химическим реакциям при низких давлениях, когда не сохраняется равновесное распределение энергии.

Оказалось, что расширенная в этих направлениях теория может объяснить влияние на скорость химической реакции температуры и давления даже в сложном случае разложения пятакси азота, правда, при условии, что энергии активации и вероятности спонтанного распада активных молекул принимаются как эмпирические постоянные.

Рассмотренная теория, конечно, слишком упрощена: в действительности молекулы не имеют сферической формы, а столкновения, при которых происходит дезактивация, не одинаково эффективны. Однако в конечном счете можно признать, что классическая теория дает последовательное, логическое и в общем правильное объяснение скоростей химических реакций в газах.

Остается ответить еще на два вопроса. Во-первых, насколько законно использование классической механики для определения условий постулированного Аррениусом равновесия между нормальными и активными молекулами, в то время как в общем случае решение этого вопроса требует применения квантовой механики?

Во-вторых, не упускает ли молекулярная теория из виду роль, которую играют в реакции активные частицы, хотя и не существующие в стабильных исходных и конечных веществах, но образующиеся из молекул во время реакции?

Как будет показано при рассмотрении реакций атомов и свободных радикалов, на второй вопрос можно ответить совершенно положительно. Ответ на первый вопрос не так определен, хотя при тех температурах, при которых обычно проводится изучение кинетики газовых реакций, число вращательных и колебательных квантов, необходимых для того, чтобы молекула приобрела энергию активации, настолько велико, что система приближается к области, в которой справедливы законы классической механики. Рассмотрим простой пример.

Распределение энергии между некоторым числом s классических осцилляторов было уже рассмотрено по методам классической теории (гл. II). Здесь же мы обсудим распределение энергии между некоторым числом квантованных гармонических осцилляторов. Согласно уравнению (43) гл. II, отношение числа молекул, обладающих одним колебательным квантом энергии, к общему числу молекул может быть записано следующим образом:

$$\frac{N^*}{N} = \frac{e^{-h\nu_1/kT}}{(1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1}}$$

Число молекул, обладающих n_1 квантами, равно

$$\frac{N^*}{N} = \frac{e^{-n_1 h\nu_1/kT}}{(1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1}}$$

Это отношение является также вероятностью того, что взятый наугад осциллятор будет обладать n_1 квантами колебательной энергии, каждый из которых равен $h\nu_1$. Можно обозначить эту вероятность через p_1 . Вероятность, что другой осциллятор, колеблющийся независимо с частотой ν_2 , будет обладать n_2 квантами, каждый из которых равен $h\nu_2$, аналогично равна

$$p_2 = \frac{e^{-n_2 h\nu_2/kT}}{(1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1}}$$

Если в какой-либо молекуле имеется s независимых осцилляторов, то вероятность того, что один осциллятор в молекуле будет обладать n_1 квантами типа $h\nu_1$, в то время как другой осциллятор будет одновременно обладать n_2 квантами типа $h\nu_2$ и т. д., окажется равной

$$P = \frac{e^{-(n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + \dots)/kT}}{(1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1} \dots} = \frac{e^{-\sum_j n_j h\nu_j/kT}}{\prod_s (1 - e^{-h\nu_s/kT})^{-1}}$$

где j — общее число квантов, а s — общее число осцилляторов. Конечно, модель активной молекулы, на которой основан этот вывод, искусственна и, очевидно, не пригодна, так как известно, что каждый осциллятор в молекуле оказывает влияние на соседний и что частоты межъядерных колебаний не независимы друг от друга.

Более того, химический процесс требует, чтобы в критически активированной молекуле большая часть энергии сосредоточивалась на разрываемой связи. Однако свободный обмен энергией между различными осцилляторами физически маловероятен, если только эти осцилляторы не подобны друг другу или просто не одинаковы. Это позволяет принять предположение, что все s осцилляторов одинаковы и что все колебательные кванты равны. Такое предположение упрощает математический аппарат, но в то же время делает модель неясной. Общая колебательная энергия, которой обладает молекула, оказывается теперь равной:

$$\epsilon = \sum_i^j n_i h\nu_i = jh\nu,$$

где ν — обобщенная частота. Вероятность P теперь следует умножить на число возможных размещений j одинаковых квантов среди s одинаковых осцилляторов. Это то же самое, что число способов, с помощью которых j одинаковых предметов можно поместить в s одинаковых ящиков. Как известно, оно равно $(j + s - 1)!/j!(s - 1)!$. Следовательно,

$$P = \frac{(j + s - 1)!}{j!(s - 1)!} (1 - e^{-h\nu/kT})^s e^{-\epsilon/kT}. \quad (122)$$

Это выражение справедливо для квантованных, но вырожденных систем. Посмотрим теперь, какую форму это уравнение примет, когда число квантов станет очень велико и когда, следовательно,

$$\frac{(j + s - 1)!}{j!(s - 1)!} \rightarrow \frac{j^{s-1}}{(s - 1)!}.$$

Если квант $h\nu$ мал по сравнению с kT , то

$$P = \frac{h\nu}{kT} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} \frac{e^{-\epsilon/kT}}{(s - 1)!}. \quad (123)$$

Это уравнение сходно с классическим выражением. Для того чтобы $h\nu$ стало меньше kT при температуре около 400°K , необходимо, чтобы частота колебаний (в волновых числах) была меньше 300 см^{-1} . Таким образом, это уравнение применимо в тех случаях, когда большая часть энергии активации приходится на слабые связи.

Уравнение (122) составляет основу многочисленных квантовых теорий газовых реакций первого и второго порядков [47]. Среди дополнительных предположений отметим следующие: во-первых, критически активированная молекула, обладающая в целом j квантами, должна обладать по крайней мере m квантами, сосредоточенными на избранной связи; во-вторых, вероятность самопроизвольного химического превращения активных молекул является функцией избытка энергии молекул по сравнению с критической энергией. Интересные следствия этих теорий заключаются в том, что энергия E_A из уравнения (89) должна быть постоянной [ср. с уравнением (95)] и что иногда для объяснения скорости реакции необходимо опустить ненормально большие диаметры столкновений.

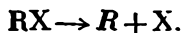
РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ

Атомы в газовой фазе, за исключением атомов элементов нулевой группы периодической системы, неустойчивы и быстро соединяются при тройных столкновениях или на стенках сосуда.

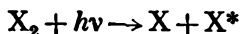
Атомы получают при повышенных температурах в результате термической диссоциации простых молекул



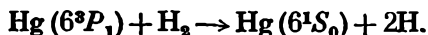
или более сложных молекул



При обычных температурах они могут получиться при фотолизе



или при столкновениях молекул с электронно-возбужденными атомами, например



Бонгоффер [47а] изучил многие реакции атомарного водорода, протекающие при комнатной температуре. Атомы получались в электрическом разряде с напряжением несколько тысяч вольт в водороде при давлении около $0,5 \text{ мм рт. ст.}$ Затем атомы быстро втягивались через широкую трубку в реакционный сосуд, заполненный другим реагентом. Если для предотвращения поверхностной рекомбинации отравить стенки трубки, нанеся на них соответствующее вещество, например фосфорную кислоту, то удается перевести в реакционный сосуд в атомарной форме до 50% общего количества водорода.

Поляни [47б] с сотрудниками исследовали целый ряд реакций атомов натрия. Эти исследования проводились путем впрыскивания через сопло в реакционный сосуд очень разбавленного пара натрия в инертном носителе. Состав возникающих пламен можно определить частично по их люминесценции, а частично по количеству и расположению отложений соли. Некоторые из результатов этих работ будут обсуждены ниже, после рассмотрения двух протекающих с участием атомов реакций, изученных статистическими методами в гомогенной газовой фазе.

1. Реакция между атомарным бромом и молекулярным водородом;
 $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BrH} + \text{H}$

При реакции между водородом и бромом с образованием бромистого водорода общее давление не изменяется. Следовательно, кинетику этой реакции можно изучить путем химического анализа проб, отбираемых время от времени из реакционной системы. Боденштейн и Линд [48] нашли этим путем следующее, довольно необычное уравнение скорости реакции:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_0 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{m + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (124)$$

Входящая в это уравнение константа m почти не зависит от температуры. Различие между уравнением (124) и простым уравнением, которое описывает скорость образования иодистого водорода, является разительным примером, свидетельствующим о многообразии явлений, встречающихся в химической кинетике, и о трудности их теоретического объяснения только на основе аналогий без достаточного фактического материала. Рассмотрим реакции*

- 1) $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$,
- 2) $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$,
- 3) $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$,
- 4) $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$,
- 6) $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$,

получим [50] следующие уравнения для скоростей образования атомов брома и водорода:

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] - 2k_6 [\text{Br}]^2, \quad (125)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}]. \quad (126)$$

Когда концентрации тех и других атомов достигнут стационарных значений, будем иметь

$$d[\text{Br}]/dt = 0 \quad \text{и} \quad d[\text{H}]/dt = 0.$$

Из уравнения (126) следует, что

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}.$$

Сложив уравнения (125) и (126) и приравняв сумму нулю, получим

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [\text{Br}_2]}.$$

Это уравнение является кинетическим выражением равновесия диссоциаций молекул брома. Таким образом, стационарная концентрация атомов водорода равна

$$[\text{H}] = \frac{k_2 (k_1/k_6)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}.$$

Скорость образования бромистого водорода, очевидно, составит

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}].$$

* Нумерация уравнений согласована с принятой в фотохимии [49].

После подстановки выражений для концентраций $[Br]$ и $[H]$ и преобразований получим уравнение

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_6)^{1/2}(k_3/k_4)[H_2][Br_2]^{1/2}}{(k_3/k_4) + [HBr]/[Br_2]}, \quad (127)$$

аналогичное эмпирическому уравнению (124) при условии, что

$$m = \frac{k_3}{k_4}, \quad (128)$$

$$K = \frac{k_1}{k_6} \quad (129)$$

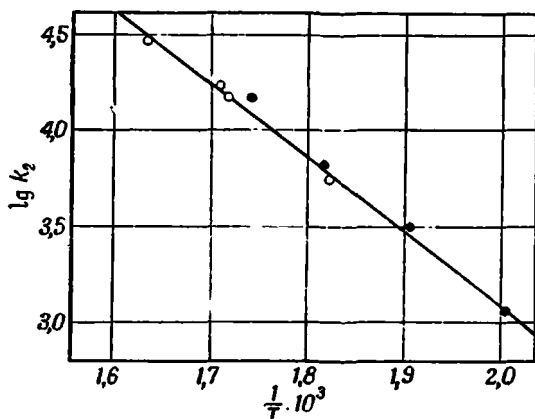
и

$$k_2 = k_0/2mK^{1/2}. \quad (130)$$

Таким образом, энергия активации реакции 2 равна

$$E_2 = E_{\text{набл}} - (1/2)\Delta E,$$

где $E_{\text{набл}} = RT^2(d \ln k_0/dT)$, а ΔE представляет собой энергию диссоциации брома. Константы m (равную 10) и k_0 можно определить экспериментально.



Р и с. 7. Определение энергии активации реакции между атомами брома и молекулами водорода.

● по Боденштейну и Линду [104]; ○ по Ваху, Боггофферу и Мелвин-Хьюзу [105].

В последнем столбце этой таблицы, рассчитаны

$$k_2 (\text{л/моль} \cdot \text{сек}) = 6,92 \cdot 10^{10} e^{-17740/RT}. \quad (131)$$

Сравнение с уравнением (95) показывает, что $E = 17190$ кал/моль.

При использовании спектроскопической величины $r_A + r_B$ (1,88 Å) можно найти, что эффективность активных столкновений равна 0,23. Для дейтерия найдено, что

$$k_2 = 8,34 \cdot 10^{10} e^{-19870/RT}.$$

Используя те же самые молекулярные радиусы, можно установить, что эффективность столкновений равна 0,29.

Следовательно, различие скоростей этих двух изотопических реакций связано с разностью кажущихся энергий активации.

Следовательно, зная константу равновесия $K = [Br]^2/[Br_2]$, можно найти константу скорости k_2 бимолекулярной реакции взаимодействия атомарного брома с молекулярным водородом.

Для того чтобы сравнить данные, полученные Боденштейном и Линдом, с данными для реакции взаимодействия атомарного брома с дейтерием $Br + D_2 \rightarrow BrD + D$, было повторено первоначальное исследование с обычным водородом, но с использованием фотометрического метода. Результаты этого исследования, согласующиеся с результатами Боденштейна и Линда, приведены в табл. 9 и на рис. 7.

Величины констант скорости, приведенные в последнем столбце этой таблицы, рассчитаны

Таблица 9

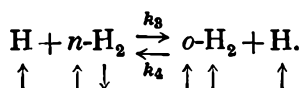
Данные, использованные при определении энергии активации реакции
 $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$

T, °K	k_0 , (г-моль/л) ^{-1/2} ·сек ⁻¹	$K^{1/2}$ (г-моль/л) ^{1/2}	k_2 , л/г-моль·сек	
			опытные величины	значения, расчи- танные по уравне- нию (131)
498,9	$9,93 \cdot 10^{-3}$	$4,29 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^3$
524,6	$8,02 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$3,11 \cdot 10^3$	$2,77 \cdot 10^3$
549,0	$3,86 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-8}$	$5,62 \cdot 10^3$	$5,92 \cdot 10^3$
550,7	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$6,61 \cdot 10^3$	$6,21 \cdot 10^3$
574,5	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$8,95 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^4$
585,4	$7,71 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^4$	$1,63 \cdot 10^4$
585,6	$4,44 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^4$	$1,63 \cdot 10^4$
612,1	$1,88 \cdot 10^{-1}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	$3,01 \cdot 10^4$	$3,17 \cdot 10^4$

Согласно этим результатам, скорость реакции между водородом и бромом при обычных температурах чрезвычайно мала. Если, однако, атомы брома получать фотохимически, то реакция при низких температурах может протекать с измеримой скоростью. Кинетика фотохимической реакции, рассматриваемая в гл. XXIII, полностью согласуется с выводами, сделанными при изучении термической реакции. Кроме того, она дает необходимые данные для определения остальных констант в уравнении (127).

2. Реакция между атомами и молекулами водорода: $\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}$

Простейшей в химии реакцией является реакция взаимного превращения орто- и пара-модификаций водорода. Фаркаш [51], используя метод теплопроводности, нашел, что порядок этой реакции равен $3/2$, а стадией, определяющей ее скорость, является реакция между атомами и молекулами водорода



Вертикальные стрелки показывают направления ядерных спинов. Таким образом, система представляет собой одну из обратимых реакций второго порядка, в которой концентрация одного из реагентов (атомов водорода) с обеих сторон уравнения постоянна и определяется условиями равновесия

$$K = \frac{[\text{H}]^2}{[\text{H}_2]} \quad (132)$$

При использовании этого уравнения в кинетической схеме принимается, что равновесие диссоциации молекул водорода на атомы и рекомбинации атомов не зависят от взаимного превращения обоих видов молекул водорода. Пусть

$$\begin{aligned} a &= [n\text{-H}_2]_0, & a - x &= [n\text{-H}_2]_t, \\ b &= [o\text{-H}_2]_0, & b + x &= [o\text{-H}_2]_t, \\ c &= [\text{H}] = \sqrt{K [\text{H}_2]}, \end{aligned}$$

где x — концентрация $n\text{-H}_2$, превращающегося в $o\text{-H}_2$ за время t . Тогда

$$\frac{dx}{dt} = k_3c(a-x) - k_4c(b+x). \quad (133)$$

Это уравнение имеет тот же вид, что и уравнение (28), полученное для обратимых реакций первого порядка. Заменяя константы k_1 и k_2 в уравнении (35) на k_3c и k_4c , соответственно получим

$$(k_3 + k_4)c = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x_t} \quad (134)$$

или

$$(k_3 + k_4) \sqrt{K [\text{H}_2]} = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{[n\text{-H}_2]_0 - [n\text{-H}_2]_\infty}{[n\text{-H}_2]_t - [n\text{-H}_2]_\infty} \right\}. \quad (135)$$

Таким образом, конверсия всегда является реакцией первого порядка по отношению к молекулам, претерпевающим превращение, но наблюдаемая константа скорости пропорциональна квадратному корню из общей концентрации водорода. Следя за конверсией при помощи измерения теплопроводности газа, Фаркаш нашел, что это уравнение справедливо в широкой области изменения условий эксперимента. Константа диссоциации K известна достаточно точно, так же как и отношение k_3/k_4 , которое равно константе равновесия системы $o\text{-H}_2 \rightleftharpoons n\text{-H}_2$ [уравнение (53) гл. XX]. При температуре 923°K , к которой относится рис. 1, $(k_3 + k_4) = 1,22 \cdot 10^9$ л/моль·сек. Так как при этой температуре $k_4/k_3 = [n\text{-H}_2]/[o\text{-H}_2] = 1/3$, то $k_3 = 9,12 \cdot 10^8$ и $k_4 = 3,04 \times 10^8$ в тех же единицах.

Было найдено, что энергия активации обеих реакций составляет 5500 ± 500 кал. Скорость пара-орто превращения дейтерия в 1,95 раза меньше. Как можно видеть из табл. 10, это уменьшение связано главным образом с возрастанием энергии активации.

Если скорость превращения действительно пропорциональна концентрации свободных атомов водорода, то должна иметься возможность ускорения реакции введением в систему атомов водорода или их генерированием каким-либо способом, отличным от обычной термической диссоциации и дающим большое количество атомов водорода. Гейб и Гартек [52], работая при температурах, при которых скорость обычной конверсии совершенно незаметна, вызвали быстрое превращение одной формы водорода в другую, вводя в систему при низком давлении атомы водорода, полученные в электрическом разряде. Механизм и скорость реакции в этих условиях согласуются с результатом Фаркаша.

3. Реакция между атомами натрия и различными молекулами

Поляни с сотрудниками [476], используя метод светящихся пламен, исследовали скорости реакций атомов натрия с различными неорганическими и органическими соединениями. Эндотермические реакции (например, реакции с галогенами) происходят при каждом столкновении и не требуют никакой энергии активации. Фактически скорости реакций больше, чем это можно было бы ожидать по теории столкновений, не приписывая реагирующим молекулам невероятно больших диаметров.

Большинство результатов, полученных в этой области, приводятся в виде отношения (при данной температуре) числа прореагировавших молекул к числу столкновений. Энергия активации оценивается приравниванием этого отношения экспоненте $(-E/RT)$. Это отношение равно, например, единице для реакции атомов натрия с молекулами иодистого метила и меньше 10^{-7} для соответствующей реакции с фтористым метилом (при 600°C)

Отсюда можно сделать вывод, что E равно нулю для первой реакции и по крайней мере 25 ккал для второй. Реакция между атомами натрия и хлористым метилом является одной из относительно редких реакций этой категории, которые были изучены при различных температурах. Константу скорости бимолекулярной реакции можно представить в виде следующей зависимости:

$$k_2 = 2,0 \cdot 10^{11} e^{-7500/RT}.$$

Это указывает на то, что в изученной области температур ($T=640 \pm 130^\circ \text{K}$) эффективность активных столкновений примерно равна единице.

Образующийся при этой реакции хлористый натрий появляется вначале в виде маленьких (вероятно, заряженных) кристаллических частиц, которые затем отлагаются на стенках реакционного сосуда. Следовательно, как указал Стесси [53], существует некоторое сомнение относительно гомогенности реакции. Несмотря на неуверенность в точности величин E , найденных по этому методу, качественно они вполне надежны.

4. Сводка кинетических данных для некоторых реакций между атомами и молекулами в газовой фазе

В табл. 10 собраны некоторые из точных данных, полученных за последние 50 лет, по кинетике реакций между атомами и двухатомными молекулами в гомогенной газовой фазе. Анализ этих данных показывает, что они не противоречат теории столкновений Траутца и Льюиса. Скорости реакций 1 и 9

Таблица 10

Постоянные уравнения Аррениуса для некоторых газовых гомогенных реакций между атомами и двухатомными молекулами

Номер реакции	Реакция	E_A , кал/моль	$A \cdot 10^{-10}$ л/моль·сек	Температурная область, °K	Литературная ссылка
1	$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1\,090 \pm 500$	1,35	555 ± 57	a
2	$\text{D} + \text{DBr} \rightarrow \text{D}_2 + \text{Br}$	$2\,450 \pm 500$	1,62	604 ± 52	a
3	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ClH} + \text{H}$	$5\,500 \pm 200$	9,50	649 ± 351	106
4	$\text{H} + n\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2 + \text{H}$	$5\,500 \pm 500$	1,83	948 ± 75	107
5	$\text{H} + o\text{-H}_2 \rightarrow n\text{-H}_2 + \text{H}$	$5\,500 \pm 500$	0,61	948 ± 75	107
6	$\text{D} + n\text{-D}_2 \rightarrow o\text{-D}_2 + \text{D}$	$6\,320 \pm 160$	1,47	923 ± 50	107
7	$\text{Br} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}$	$6\,900 \pm 400$	0,45	313 ± 20	108
8	$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BrH} + \text{H}$	$17\,740 \pm 500$	6,92	555 ± 57	104
9	$\text{Br} + \text{D}_2 \rightarrow \text{BrD} + \text{D}$	$19\,870 \pm 500$	8,34	604 ± 52	105

^a Рассчитано по статистическим выражениям для равновесий с использованием данных, приведенных в работах [104 и 105].

отличаются в $1,4 \cdot 10^7$ раз, при этом множитель A изменяется только в 6 раз. Отношение предэкспоненциальных множителей реакций 4 и 5, равное 3, представляет собой отношение статистических весов ядерных спинов молекул.

Отношение множителей A для реакций 4 и 6 равно 1,25, что близко к величине 1,41, т. е. отношению чисел столкновений, зависящему от приведенных масс молекул.

Для проверки классической теории можно также использовать точные данные, полученные для реакции 3. Отметим, что приведенные здесь данные относятся к области температур выше 700° . Точное значение энергии активации равно 4855 кал . Если принять, что $r(\text{Cl})$ равно $0,994 \text{ \AA}$, а $r(\text{H}_2) = 0,742 \text{ \AA}$, то можно показать, что эффективность активных столкновений равна $0,37$.

Энергии активации всех рассмотренных до сих пор газовых молекулярных и атомных реакций представляли собой эмпирические постоянные, определяемые из опытных данных. Значительный успех в химической кинетике был достигнут, когда Лондон показал, как можно рассчитать энергию активации, используя основные законы физической химии.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ МЕТОДАМИ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ

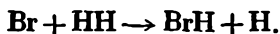
Лондон распространил представления Гейтлера — Лондона о ковалентности связи в двухатомных молекулах на системы, содержащие три атома. Он нашел, что энергия системы при линейном расположении трех атомов определяется выражением

$$E = A + B + C + \left\{ \frac{1}{2} [(a - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (a - \gamma)^2] \right\}^{1/2}. \quad (136)$$

Здесь A , B и C — кулоновские составляющие, а α , β и γ — резонансные или обменные составляющие. Из них для дальнейшего более важна резонансная энергия. В сущности в первом приближении решение можно найти, если пренебречь A , B и C . Значения шести отдельных составляющих общей энергии не известны и слишком трудны для расчета. Однако, как показали Эйринг и Поляни [56], сумма $A + \alpha$, $B + \beta$ и $C + \gamma$ можно с достаточным основанием приравнять потенциальным энергиям двухатомных систем, определяемым спектроскопически или выраженным в виде некоторого соответствующего эмпирического уравнения, например уравнения Морзе. Этот остроумный путь устраняет много догадок и упрощает расчет. Он оставляет неопределенным только один параметр — отношение A к $A + \alpha$. Относительно величины этого параметра нет общего согласия или абсолютных указаний. Используемые величины колеблются в пределах от $0,03$ до $0,20$. Многие говорят в пользу величины $0,14$. Если принять это значение, то уравнение (136) будет иметь вид

$$E = 0,14 \{ (A + \alpha) + (B + \beta) + (C + \gamma) \} + 0,61 \{ [A + \alpha] - (B + \beta) \}^2 + \\ + [(B + \beta) - (C + \gamma)]^2 + [(A + \alpha) - (C + \gamma)]^2 \}^{1/2}. \quad (137)$$

Рассмотрим теперь задачу определения по методу Лондона, Эйринга и Поляни энергии активации реакции между атомом брома и молекулой водорода:

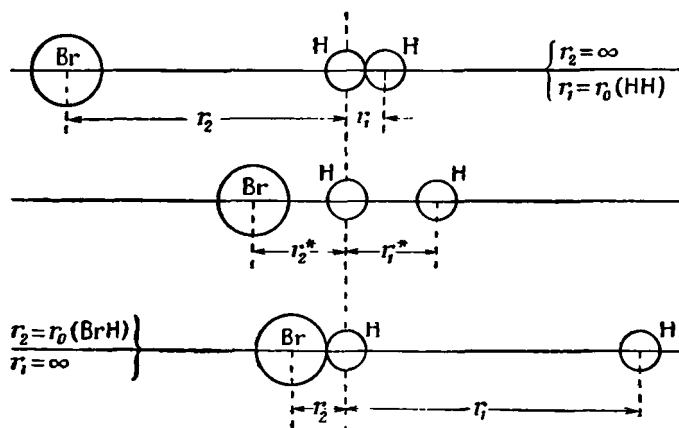


Как показано на рис. 8, атомы в исходном, критическом и конечном состояниях расположены линейно. Уравнения имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} (A + \alpha) &= D_{\text{H}_2}^e [1 - e^{-\alpha_{\text{H}_2}} [r_1 - r_0(\text{H}_2)]]^2, \\ (B + \beta) &= D_{\text{HBr}}^e [1 - e^{-\alpha_{\text{HBr}}} [r_2 - r_0(\text{HBr})]]^2, \\ (C + \gamma) &= D_{\text{HBr}}^e [1 - e^{-\alpha_{\text{HBr}}} [r_2 + r_1 - r_0(\text{HBr})]]^2, \end{aligned} \right\} \quad (138)$$

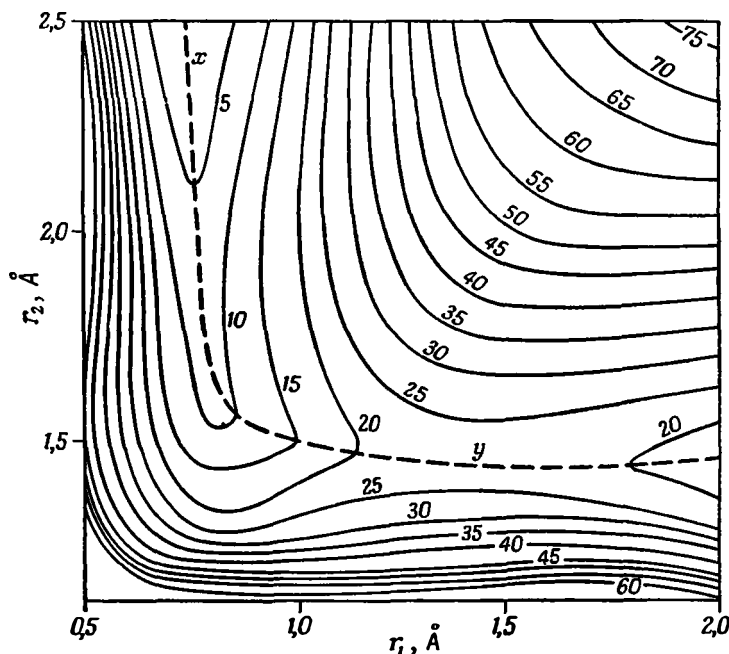
где D^e — энергия диссоциации (D) плюс нулевая энергия ($1/2 h\nu_0$). Комбинируя уравнения (136) и (137), получим выражение для потенциальной энергии трехатомной системы через две пространственные координаты r_1 и r_2 . Это дает возможность построить схему горизонталей энергии, приведенную на рис. 9. Исходная система состоит из свободного атома брома, бесконечно

удаленного от стабильной молекулы водорода. Она определяется точкой [$r_2 = \infty$; $r_1 = r_0(\text{H}_2)$; $E = D_{\text{H}_2}^e$] в верхнем левом углу диаграммы. Конечная



Р и с. 8. Начальное, критическое и конечное межмолекулярные расстояния для реакции $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BrH} + \text{H}$.

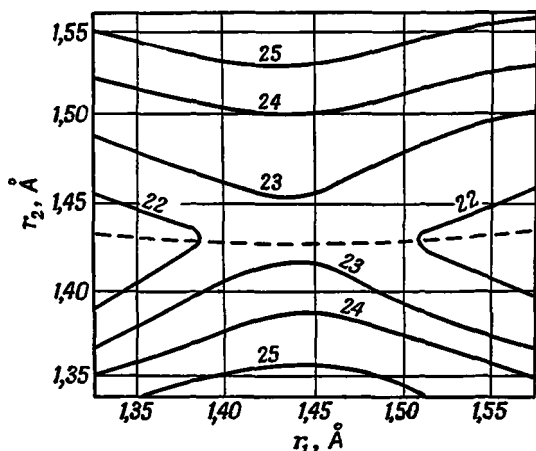
система представляет собой свободный атом водорода, бесконечно удаленный от стабильной молекулы бромистого водорода. Она характеризуется точкой [$r_1 = \infty$; $r_2 = r_0(\text{HBr})$; $E = D_{\text{HBr}}^e$]. Переход системы из ее исходного состояния



Р и с. 9. Диаграмма потенциальной энергии для системы $\text{Br} \dots \text{H} \dots \text{H}$. Уровни энергии даны в ккал/моль.

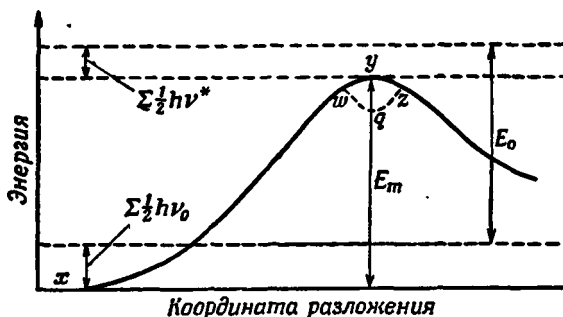
в конечном соответствует осуществлению химической реакции $\text{Br} + \text{HH} \rightarrow \text{BrH} + \text{H}$. Наиболее легкий из бесчисленного множества путей обозначен пунктирной линией. Представим себе, что мы сами находимся на месте

характеристической точки реагирующей системы; тогда мы можем хорошо уяснить, что происходит с точкой при протекании реакции. Начиная от точки x , мы понемногу набираем высоту, двигаясь на юг по долине, окруженной с боков горами, которые справа от нас более круты. Пройдя мимо



Р и с. 10. Энергия системы $\text{Br}-\text{H}-\text{N}$ в области седловины.

$E_m = 22\ 100$ кал [58]. Равенство r_1 и r_2 соответствует гипотезе Вилларса [32]. В то же время проведенные Уилларом, Топли и Эйрингом расчеты для той же реакции, но с использованием кулоновского отношения 0,20 вместо 0,14 привели к величине E_m , которая на 3000 кал больше приведенного здесь значения. Это показывает, что метод расчета энергии активации чувствителен к используемой величине кулоновского отношения.

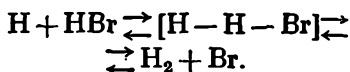


Р и с. 11. Схема потенциального барьера.

Рассматриваемая модель дает возможность представить минимум потенциальной энергии трехатомной системы в виде функции одной пространственной координаты (рис. 11). Высота E_m вершины равна разности между потенциальными энергиями исходных веществ (в точке x) и активированного комплекса (в точке y), каждая из которых имеет постоянное значение. Обе системы обладают нулевыми энергиями, равными соответственно $\Sigma \frac{1}{2} h\nu_0$ и $\Sigma \frac{1}{2} h\nu^*$.

Следовательно, если определить энергию активации E_0 как разность между наблюдаемыми значениями энергий исходных веществ и активированных

точки y , расположенной на фактически горизонтальной местности, спускаемся затем в другую долину, ведущую на восток. Высота перевала представляет собой энергию активации. Критически активированный комплекс, представленный точкой y , имеет некоторые определенные вероятности превращения и образования по каждому из двух путей:



Из рис. 10, на котором изображены увеличенные горизонтали седлообразной области, следует, что комплекс характеризуется величинами $r_1 = r_2 = 1,43$ Å и

систем при $T=0$, то, согласно уравнению (54) гл. X,

$$E_0 = E_m - \left(\sum \frac{1}{2} h\nu_0 - \sum \frac{1}{2} h\nu^* \right). \quad (139)$$

Из величин, входящих в это уравнение, ν_0 и E_0 известны соответственно из опытных спектроскопических и кинетических данных. E_m и ν^* можно рассчитать на основе обсуждаемой теории.

Комплексы, образующиеся из трех атомов, содержат нечетное число электронов и не являются молекулами в обычном смысле этого слова. Поэтому частоты, характеризующие внутренние движения этих комплексов, недоступны для прямого измерения и могут быть определены только косвенными методами. Обычно применяющийся метод заключается в непосредственном использовании классических уравнений движения для описания внутренних движений при небольших отклонениях от положения, соответствующего минимуму энергии. При этом предполагается, что силовое поле в этой области выражается функцией вида

$$\delta V = \frac{1}{2} [f_1 (\delta r_{ab})^2 + f_2 (\delta r_{bc})^2 + f_\alpha (\delta \alpha)^2]. \quad (XI, 19)$$

В этом уравнении δ обозначает малые изменения в значениях потенциальной энергии (V), межатомных расстояний (r_{ab} и r_{bc}) и деформационного угла (α) для системы, смещенной очень незначительно по отношению к равновесной системе, для которой

$$V = E_m; \quad r_{ab} = r_{ab}^*; \quad r_{bc} = r_{bc}^*; \quad \alpha = \pi.$$

Необходимые частоты можно рассчитать по известным величинам масс и силовых постоянных (f). Этот анализ обнаруживает важное различие между поведением нормальных трехатомных молекул и активированных трехатомных комплексов, заключающееся в том, что для последних одна из силовых постоянных f отрицательна, в результате чего одна из частот поперечных колебаний (которая будет обозначаться ν_i) имеет мнимое значение. Частота деформационного колебания ν_s и частота другого поперечного движения ν_x имеют для комплекса действительные значения (как и для нормальных молекул).

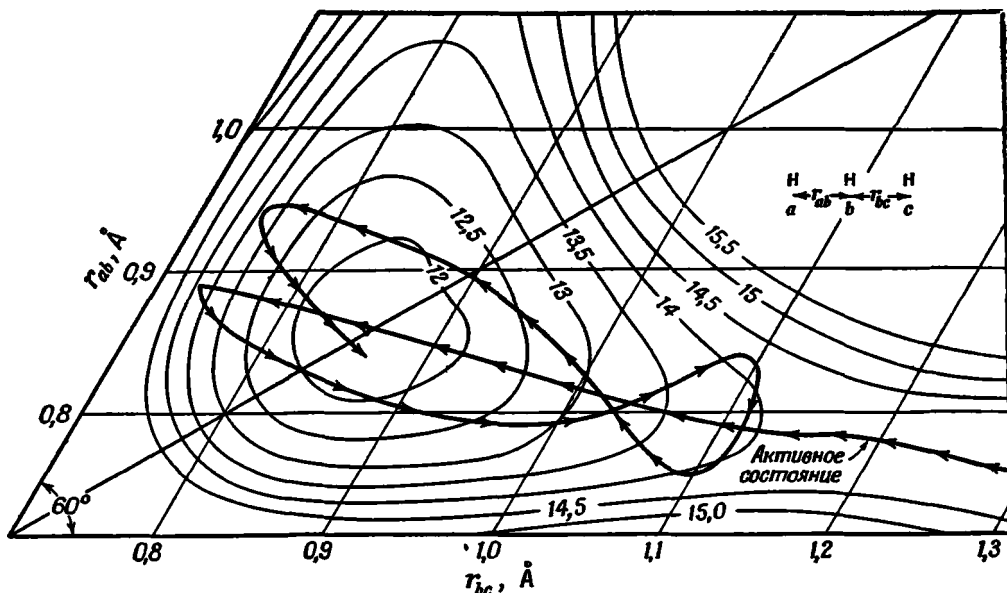
В случае рассматриваемого примера найдено, что $\left(\frac{1}{2}\right)h\nu_s = 2730$ кал/моль и $-i\left(\frac{1}{2}\right)h\nu_i = 160$. Приближенная оценка приводит к $\left(\frac{1}{2}\right)h\nu_x = 1615$. Все эти величины, естественно, меньше остаточной энергии стабильной молекулы водорода (6285 кал/моль).

Как уже отмечалось, подобные расчеты были впервые проделаны Эйрингом и Поляни [56] для орто-пара превращения водорода. Они нашли, что для этой реакции E_m равно 20 500 кал. Реакция брома с водородом была выбрана здесь для рассмотрения потому, что она показывает независимость расчета от изменения ядерных спинов. Кроме того, эта реакция, будучи асимметричной, вообще является более типичной для атомных реакций. Наконец, обязательные поправки на разность остаточных энергий для этой реакции относительно общей энергии активации меньше, чем для реакции орто-пара превращения водорода. Повторный расчет, проведенный для этой реакции Гиршфельдером, Топли и Эйрингом [122], привел к потенциальным кривым, приведенным на рис. 12. На этом рисунке прямоугольные координаты заменены на координаты, расположенные под углом φ , выбранном так, что

$$\sin \varphi = - \{m_a m_b / (m_a + m_b) (m_b + m_c)\}^{1/2}. \quad (140)$$

Изображенная на рис. 12 траектория движения характеристической точки системы рассчитана с применением закона Ньютона к ее движению по

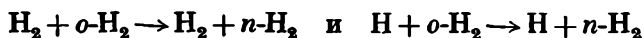
поверхности потенциальной энергии. Комплекс, обладающий вначале энергией, превосходящей на 300 кал./моль энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера, движется по склонам неглубокой впадины и наконец выходит из нее вдоль одной из долин. Выход комплекса по одной из них означает обратимость процесса активации, выход по другой — химическую реакцию. Как по классической, так и по квантовой теориям средние вероятности этих двух процессов для данного примера равны. Склоны вокруг впадины определяют свойства активного комплекса. Глубина впадины соответствует его устойчивости. Комплекс устойчив в отношении движения по диагональной линии, изображенной на рисунке, и очень мало устойчив при движении



Р и с. 12. Детальная траектория движения характеристической точки вокруг седловины для реакции орто-пара превращения водорода (по Гиршфельдеру, Топли и Эйрингу [122]).

в направлении выходов из впадины. Могут быть различные мнения о том, является ли достоинством или недостатком теории Лондона возможность появления подобной впадины, которая получается при расчете потенциальной энергии системы ортоводород — параводород, но отсутствует в системе бром — водород. Существование впадины, казалось бы, предполагает, что для всех комплексов, обладающих энергией, превышающей энергию активации, имеется задержка между процессом активации и химической реакцией. Этот вопрос — один из тех, на которые нельзя ответить, не выходя за пределы теории Лондона и ее применения к кинетике химических реакций Эйрингом и Поляни. Автор настоящей книги разделяет взгляды Фаркаша и Вигнера [59] о том, что в тех реакциях, с которыми они непосредственно познакомились, одна из колебательных частот активного комплекса имеет мнимую величину.

Полезным аспектом рассматриваемой теории является то, что она объясняет, почему реакции выбирают для своего прохождения один из многих возможных путей. Эйринг и Поляни сравнили теоретические энергии активации двух реакций



и показали, что E меньше для последней реакции, поэтому ее осуществление более вероятно. Сравнение рассчитанных значений E для реакций



обнаруживает только незначительную разницу [60], следовательно, эти две реакции должны протекать параллельно, что и было найдено в действительности [61]. Преимущественное, хотя и не исключительное [62], присоединение брома в положения 1—4 в молекуле бутадиена нашло аналогичное объяснение [63].

ОБЩАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ

Теоретический расчет высоты E_m энергетического барьера составляет второй этап пути, ведущего к полному решению задачи. Первая треть задачи может считаться выполненной, когда кинетически установлен механизм реакции — стадия, которую можно выполнить только экспериментально. Последняя часть задачи связана с определением величины, соответствующей множителю A , в уравнении Аррениуса $k_n = A e^{-E_A/RT}$, где k_n — константа скорости реакции n -го порядка. Если придерживаться положения Аррениуса о равновесии между нормальными и активными молекулами, то статистическое выражение для константы равновесия реакции в газе между молекулами A , B , C , ... и стабильной молекулой $ABC...$ будет иметь вид

$$K = \frac{[ABC \dots]}{[A][B][C] \dots} = \frac{q_{ABC \dots}}{q_A q_B q_C \dots} e^{-E_0/kT}, \quad (XX,9)$$

где q определяется уравнением (3) гл. XX. Возникает вопрос, в чем отличие активного комплекса в химической кинетике от стабильной комплексной молекулы в химической статике? Ответ на этот вопрос можно найти, обратив внимание на форму уровней потенциальной энергии, окружающих седловину. Это различие существенно. В стабильных молекулах энергетическая поверхность имеет положительную кривизну во всех направлениях; в активных комплексах энергетическая поверхность имеет положительную кривизну во всех направлениях, кроме одного.

Таким образом, одно из внутренних движений комплекса отличается от всех других. Естественно связать это особое движение с распадом комплекса на исходные вещества или продукты реакции. Так как кривизна поверхности для особой степени свободы отрицательна, соответствующее внутреннее движение можно рассматривать как слабое гармоническое колебание, характеризующееся мнимой частотой ν_x . В этом случае скорость реакции [или скорость образования продуктов реакции ($+d[P]/dt$)] равна скорости распада комплекса, пропорциональной произведению равновесной концентрации комплексов на частоту ν_x колебаний по координате разложения. Таким образом, имеем

$$\frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[ABC \dots]}{dt} = [ABC \dots] \nu_x = [A][B][C] \dots K \nu_x.$$

Но константа скорости k_n реакции n -го порядка определяется уравнением

$$\frac{d[P]}{dt} = k_n [A][B][C] \dots$$

Следовательно,

$$k_n = K \nu_x. \quad (141)$$

Подставляя статистическое выражение для K , получим для константы скорости следующее выражение:

$$k_n = \frac{q_{ABC \dots}}{q_A q_B q_C \dots} e^{-E_0/kT} \nu_x. \quad (142)$$

Это выражение и является искомым общим уравнением. В нем E_0 — разность между энергиями активного комплекса $ABC\dots$ и суммой энергий исходных веществ A, B, C, \dots при абсолютном нуле, когда каждая из частиц находится на самом нижнем колебательном уровне. Таким образом, статистическая формулировка кинетических выражений имеет ту же степень общности, как и статистическая механика. Для получения кинетических соотношений теперь достаточно обратиться к специальным статистическим выражениям закона действия масс, выведенным в гл. XX для различных гипотетических равновесий типа $A + B + C + \dots \rightleftharpoons ABC\dots$, умножив их на частоту колебаний ν_x разрываемой связи. Оказалось, что K , которое пропорционально $1/\nu_x$, имеет мнимое значение. Отсюда следует, что константа равновесия образования активных комплексов в корне отличается от обычной константы равновесия в химической статике. Константа скорости реакции k_n , рассчитанная из K , имеет, конечно, действительное значение.

РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Для равновесия изомеризации типа $A \rightleftharpoons X$ было показано, что при соответствующих (перечисленных выше) условиях

$$K = \frac{[X]}{[A]} = \frac{kT}{h\nu_x} (1 - e^{-h\nu_a/kT}) e^{-E_0/kT}. \quad (\text{XX}, 55)$$

Здесь ν_x и ν_a — частоты колебаний простой связи соответственно в активной X и стабильной A молекулах. Если активная молекула активирована критически, то вероятность ее распада в течение секунды равна ν_x , и, следовательно, константа скорости первого порядка составит

$$k_1 = \frac{kT}{h} (1 - e^{-h\nu_a/kT}) e^{-E_0/kT}. \quad (143)$$

Это выражение другим путем было впервые выведено Герцфельдом [64]. Эйринг [65] также вывел его, рассматривая движение по координате разложения как классическое поступательное движение вне силового поля. После выделения из уравнения для q_{ABC} [уравнение (9) гл. XX] множителя $(2\pi\mu kT)^{1/2}/h$ остается выражение, которое определяет число активных молекул на единице длины координаты разложения при концентрации исходных веществ, равной единице. Произведение этого числа на среднюю скорость распада, равную, согласно уравнению (44) гл. II, $(kT/2\pi\mu)^{1/2}$, представляет собой константу скорости реакции. Таким образом, частота kT/h появляется независимо от типа движения, приводящего к разрыву связи, при условии, что это движение является классическим.

Приведенное здесь объяснение [66] отличается от данного Эйрингом тем, что в нем движение, обуславливающее разрыв связи, рассматривается как гармоническое колебание с мнимой частотой. Это позволяет избежать использования константы равновесия, имеющей размерность объема в дробной степени. K в этом случае соответственно имеет также мнимую величину.

При большой частоте колебаний связи в стабильной молекуле уравнение (143) можно заменить приближенным выражением

$$k_1 = (kT/h) e^{-E_0/kT}. \quad (144)$$

Для того чтобы сравнить с уравнением Аррениуса

$$k_1 = Ae^{-E_A/kT}, \quad (89)$$

необходимо сначала отметить, что $E_A = E_0 + kT$, поэтому

$$k_1 = (kTe/h) e^{-E_A/kT}. \quad (145)$$

Таким образом, для реакций первого порядка эмпирическая постоянная A непосредственно связана с теоретическим множителем kT/h . Некоторые типичные значения постоянных в уравнении Аррениуса приведены в табл. 11.

Таблица 11

Постоянные в уравнении Аррениуса для некоторых реакций первого порядка

Номер реакции	Реакция	A , сек ⁻¹	E_A , кал/моль	Температурная область, °К	Литературная ссылка
1	$\text{ClCOOCCl}_3 \rightarrow 2 \text{COCl}_2$	$1,4 \cdot 10^{13}$	14 500	285 ± 25	109
2	$\text{F}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{F}_2 + \text{O}_2$	$5,9 \cdot 10^{13}$	17 300	231 ± 18	110
3	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$4,57 \cdot 10^{13}$	24 710	306 ± 33	111
4	$\text{CH}_3\text{ONO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	36 400	488 ± 15	112
5	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	41 400	589 ± 26	113
6	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$	$1,0 \cdot 10^{14}$	42 000	528 ± 25	114
7	d -Пинен \rightarrow дипентен	$1,3 \cdot 10^{14}$	43 700	484 ± 26	115
8	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	$9,8 \cdot 10^{15}$	51 200	575 ± 25	116
9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	$9,1 \cdot 10^{13}$	52 000	666 ± 83	117
10	$(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CHO})^*$	$1,0 \cdot 10^{13}$	52 000	685 ± 32	118
11	$(\text{CH}_3)_2\text{COH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	54 500	827 ± 67	119
12	$(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	58 500	760 ± 65	120
13	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2=\text{CO}$	$8,1 \cdot 10^{14}$	68 500	855 ± 20	121

В рассматриваемой области температур kT/h изменяется от $1,6 \cdot 10^{13}$ до $4,8 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹, что удовлетворительно согласуется с приведенными опытными значениями A .

Таким образом, частотный множитель Герцфельда является хорошим первым приближением постоянной A уравнения Аррениуса для многих реакций первого порядка. Однако сравнение этого множителя с постоянной A уравнения Аррениуса для реакций других кинетических порядков неоправданно и может привести к ошибочным выводам.

При сравнении этой теории с более ранними теориями реакций первого порядка необходимо отметить, что kT/h соответствует константе k_3 в уравнении (85). Если константу k_4 в том же уравнении приравнять Z_0 , определяемому уравнением (97), то для константы первого порядка в области высоких давлений получим следующее выражение:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-E/kT} \frac{(E/kT)^{s-1}}{(s-1)!}, \quad (146)$$

откуда

$$E_A = E - (s-2)kT. \quad (147)$$

Это уравнение в основных чертах удовлетворительно согласуется при приемлемых значениях s с данными, приведенными в табл. 11. Для некоторых реакций оно дает правильные значения энергии активации, которые близки к измеренным термодинамическим методом энергиям разрыва связей.

Теория Герцфельда широко разрабатывается [67].

Остается добавить, что лишь немногие из приведенных в табл. 11 реакций химически так просты, как это следует из стехиометрических уравнений. Кроме того, несмотря на численное совпадение расчетов с опытными данными, механизм реакций, на котором основано применение уравнения (144), недостаточно изучен.

РАЦЕМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛА

Рацемизация замещенных производных дифенила в газовой фазе и в растворах соответствует механизму обратимых реакций первого порядка. Скорость этого процесса определялась путем измерения удельной оптической активности α_t в различные моменты времени, начиная с исходной величины оптической активности α_0 до ее конечного значения, равного нулю. Так как в этом случае $k_1 = k_2$, то, согласно уравнению (35), константа скорости мономолекулярной реакции рацемизации реагирующего вещества равна $k_1 = (1/2t) \ln (\alpha_0/\alpha_t)$. Кистяковский и Смит [6] нашли для рацемизации 2,2'-диамино-6,6'-диметилдифенила в газовой фазе в области температур $638 \pm 23^\circ \text{K}$, что

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{11} e^{-45\ 100/RT}$$

(k_1 выражено в сек^{-1}).

Гаррис и Митчел [68] измерили скорость рацемизации 2,2'-дибром-4,4'-дикарбондифенила в этиловом спирте при шести температурах и нашли по методу наименьших квадратов, что

$$k_1 = 1,07 \cdot 10^{12} e^{-48\ 900/RT}$$

(k_1 выражено в сек^{-1}). Ошибка при определении предэкспоненциального множителя оценивается $\pm 2,5$, а при определении энергии активации ± 500 кал.

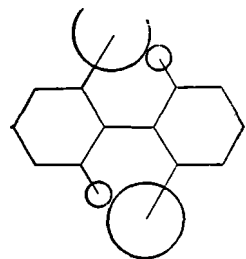


Рис. 13. Плоская конфигурация молекулы 2,2'-дибромдифенила.

В ходе рассматриваемого процесса должно происходить вращение плоскости одного бензольного кольца относительно плоскости другого. Обычно считают, что в критически активированной молекуле замещающие группы расположены в одной плоскости с двумя бензольными кольцами. Энергия активации представляет собой в этом случае энергию, необходимую для поворота вокруг главной оси одной части молекулы относительно другой и для преодоления отталкивания, возникающего вследствие стерических затруднений [69]. На рис. 13 приведена схема критически активированной структуры 2,2'-дибромдифенила, построенная с использованием условных длин связей.

Из всех водородных атомов в бензольных кольцах на схеме изображены только атомы, находящиеся в положениях 6 и 6'. Структуры двух изомеров можно наглядно представить следующим образом. Пусть левое бензольное кольцо из изображенных на рисунке остается расположенным в плоскости рисунка, тогда: 1) у одного изомера водородный атом в положении 6 в правом бензольном кольце будет находиться под плоскостью рисунка, а атом брома в положении 2 в том же бензольном кольце — над плоскостью рисунка; 2) у второго изомера водородный атом в правом бензольном кольце будет расположен над плоскостью рисунка, а атом брома — под ней.

Из схемы ясно, что свободное вращение вокруг главной оси, необходимое для процесса рацемизации, затруднено отталкиванием, возникающим между группами в положениях 2,2' и 6,6', и не может происходить без преодоления этого отталкивания. Процесс может сопровождаться напряжением некоторых связей и растяжением связи между двумя фенильными радикалами. Проведенные Вестхаймером [70] детальные расчеты энергии активации рацемизации различных производных дифенила с использованием опытных величин межатомных и межмолекулярных постоянных привели к результатам, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, полученными им самим, а также другими исследователями, особенно Адамсом [6] в США, Куном [6] в Германии и Тэйнером и Гаррисом [69] в Англии.

Кинетика рассматриваемых реакций особенно интересна, так как равновесие между нормальными и активными молекулами в этом случае относительно устойчиво, а константа скорости безразмерна.

Теоретическое рассмотрение упрощается, если предположить, что энергия расходуется только на преодоление препятствий при вращении вокруг главной оси молекулы в направлении, перпендикулярном этой оси. В этом случае потенциальную энергию вращения можно записать в виде

$$V = \frac{1}{2} V^0 (1 - \cos 2\theta) = V^0 \sin^2 \theta. \quad (148)$$

Здесь θ — угол поворота одной плоскости относительно другой, отсчитанный от первоначального перпендикулярного расположения плоскостей, т. е. θ равно нулю, когда плоскости расположены под прямым углом, и равно 90° , когда они находятся в одной плоскости. В этом случае при малых смещениях относительно положения, соответствующего минимуму энергии, для частоты крутильных колебаний получим выражение

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{V^0}{2I}}. \quad (149)$$

Здесь I — момент инерции половины молекулы относительно главной оси. Для 2,2'-диамино-6,6'-диметилдифенила I найдено равным $648 \cdot 10^{-40}$ г·см². Для 2,2'-дибром-4,4-дикарбоксидифенила $I = 1234 \cdot 10^{-40}$ г·см². Если V^0 отождествить с кажущейся энергией активации, то для ν получаются соответственно величины $1,57 \cdot 10^{12}$ и $7,34 \cdot 10^{11}$ сек⁻¹. Таким образом, $h\nu$ мало по сравнению с kT , и сумма по состояниям молекулы в основном состоянии приближенно равна $kT/h\nu$. Активными являются молекулы, обладающие энергией, равной или большей V^0 . Можно считать, что в таких молекулах возможно свободное вращение в плоскости, перпендикулярной главной оси. Сумму по состояниям для такого движения можно выразить [уравнение (46) гл. VIII] в виде $2\pi(2\pi I kT)^{1/2}/h$.

Можно принять, что другие составляющие полной суммы по состояниям имеют одинаковую величину в основном и активированном состояниях.

Следовательно, константа равновесия равна

$$K = \frac{n^*}{n} = \frac{q^*}{q} = \frac{2\pi(2\pi I kT)^{1/2}/h}{kT/h\nu} e^{-V^0/kT} = 2\pi\nu \left(\frac{2\pi I}{kT}\right)^{1/2} e^{-V^0/kT}. \quad (150)$$

Средняя угловая скорость вращения в данном направлении равна $\bar{\omega} = (kT/2\pi I)^{1/2}$, а частота вращения составит $\bar{\omega}/2\pi$.

Так как каждый полный оборот соответствует двум актам рацемизации, то мономолекулярная константа скорости равна

$$k_1 = 2\nu e^{-V^0/kT}. \quad (151)$$

Таким образом, рассчитанные величины постоянной A в уравнении Аррениуса будут равны $3,14 \cdot 10^{12}$ для первой из рассматриваемых реакций (по Кистяковскому) и $1,47 \cdot 10^{12}$ сек⁻¹ для второй (по Гаррису и Митчеллу). Если первая величина лишь возможно согласуется с опытными данными то вторая согласуется безусловно.

Здесь снова численное согласие опытных данных с расчетными является свидетельством скорее вероятности, а не истинности механизма реакции, на котором основаны вычисления.

Уравнение (151) можно было бы проще вывести, основываясь на двух допущениях, во-первых, на том, что доля молекул, обладающих энергией, равной или большей V^0 и выражаемой двумя квадратичными членами, составляет

exp $(-V^0/kT)$, и, во-вторых, на том, что рацемизация осуществляется, когда активные молекулы находятся в надлежащей фазе их внутренних движений.

Важное различие между рассмотренным механизмом и механизмом, обсужденным в предыдущем разделе, заключается в том, что частота ν является свойством молекулы в нормальном состоянии.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ АТОМАМИ

Выше было показано, что в случае рекомбинации атомов A и B при низкой частоте колебаний (ν_{AB}) в образующейся молекуле

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{r_{AB}^2}{\nu_{AB}} \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/kT}, \quad (\text{XX},57)$$

а следовательно,

$$k_2 = r_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/kT}. \quad (\text{II},89)$$

Это уравнение называют уравнением Траутца [30] и Льюиса [31] для константы скорости второго порядка, когда s в уравнении (94) равно единице. Таким образом, как впервые показал Эйринг [71], классическое выражение, основанное на кинетической теории газа, может быть также получено из сумм по состояниям.

Если бы атомы соединялись только после преодоления сильного отталкивания, то это уравнение было бы оправданным. Однако соединение атомов происходит с потерей энергии, а это означает, что величина E_0 отрицательна. Поэтому в данном случае нелогично применять к кинетике реакций теорию, основанную на предположении о преодолении энергетического барьера. Следовательно, рассмотренный вывод уравнения Траутца и Льюиса является чисто иллюстративным.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ АТОМАМИ И ДВУХАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Константа равновесия реакции соединения атома A с молекулой BC задается уравнением (60) гл. XX. Умножив это уравнение на частоту ν , получим константу скорости бимолекулярной реакции

$$k_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{kT} \right)^{1/2} \left[\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A(m_B + m_C)} \right]^{3/2} \frac{I_{ABC}}{I_{AB}} \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{ABC}} \times \\ \times \frac{\text{sh } \beta \nu_{BC}}{\text{sh } \beta \nu_s \text{ sh }^2 \beta \nu_\phi} e^{-E_m/kT}. \quad (\text{152})$$

Впервые это уравнение вывели Пельцер и Вигнер [72]. Используя уравнение (87), можно найти соотношение между высотой энергетического барьера E_m и величиной аррениусовской энергии активации

$$E_A/N_0 = E_m - \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} h \{ \nu_s \text{cth } \beta \nu_s + 2\nu_\phi \text{cth } \beta \nu_\phi - \nu_{BC} \text{cth } \beta \nu_{BC} \}, \quad (\text{153})$$

где $\beta = h/2kT$.

Теоретическое выражение для множителя A в уравнении Аррениуса очень сложно, поэтому оно здесь не приводится.

Для проверки уравнения (152) необходимо знать точные значения нескольких постоянных, относящихся к активному комплексу. Эти величины можно получить только с помощью сложнейших технических приемов, которые применимы лишь к немногим из приведенных в табл. 10 реакциям между атомами и двухатомными молекулами. Величины A , рассчитанные по теории

Пельцера и Вигнера, находятся в удовлетворительном соответствии с опытными данными. Однако рассчитанная величина E_A иногда получается большей, чем это следует из уравнения (153); она равна, например, 21600 кал/моль для реакции между атомами брома и молекулами водорода.

Отсюда можно сделать вывод, что при применении для расчетов уравнения (136) возникают сравнительно небольшие расхождения, которые вызывают основную неуверенность в теории абсолютных скоростей реакций, отвечающей всем другим требованиям.

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Опытные данные по реакциям между атомами и молекулами в газовой фазе дают наиболее прямой путь оценки поправок к классической теории переходов через потенциальный барьер. Эти поправки связаны с вероятностью просачивания через барьер.

Известно, что величина поправки быстро падает при возрастании массы частиц. Теоретическая задача состоит в том, чтобы в статистическое выражение для константы скорости ввести любое из уравнений, полученных в гл. IV для коэффициента проникновения через барьер.

Для отношения фактической константы скорости к классической Вигнер [73] получил приближенное выражение

$$\kappa = 1 - \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 = 1 + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu_x}{kT} \right)^2,$$

где ν_i — мнимая частота, зависящая от кривизны энергетической поверхности около седловины.

Для реакции между атомами брома и молекулой водорода при температуре, при которой проводились опыты, для κ получено значение 1,005, т. е. поправка к классическому значению должна составлять 0,5%.

Учет κ в выражении для константы скорости в этом случае приводит к необходимости увеличить на 26,4 кал энергию активации, вычисляемую обычным методом. Хотя подробные численные результаты для аналогичных реакций получены лишь в немногих случаях [74], можно считать, что туннельный эффект играет подчиненную роль во всех случаях, кроме реакции водородных атомов при очень низких температурах.

Уравнение Вигнера неоднократно видоизменялось, но вряд ли это существенно углубило наше понимание предмета.

ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЭНЕРГИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

В гл. II показано, что число центральных соударений упругих шаров, обладающих достаточной скоростью, выражается уравнением

$$Z = Z_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu R_0^2}{kT}} \quad (\text{II}, 89)$$

где Z_0 — полное число столкновений между молекулами с приведенной массой μ , а R_0 — нижний предел компоненты относительной скорости по линии центров.

Основу кинетического истолкования бимолекулярных реакций составляет отождествление $\frac{1}{2} \mu R_0^2$ с энергией активации ϵ . Это приведет к уравнению Траутца и Льюиса

$$k_2 = Z_0 e^{-\epsilon/kT} \quad (96a)$$

Высказывалось также предположение, что активирующие столкновения являются полностью неупругими, и для химического изменения достаточно,

чтобы при столкновениях относительная кинетическая энергия вдоль линии центров (превышающая ϵ) перешла в любую другую форму энергии.

Эти осложнения не оправданы до выяснения условий, при которых кинетическая энергия движения при соударениях молекул может перейти в колебательную энергию или вращательную, если движение происходит не по линии центров.

Преобразование энергии при столкновениях осцилляторов изучалось Зенером [75], а Мотт и Месси [76] рассмотрели несколько более простой, но все же достаточно сложный случай превращения энергии при столкновении атома и двухатомной молекулы. Согласно этим данным, вероятность того, что при соударении вращательное квантовое число изменится больше чем на ± 1 , мала во всех случаях, кроме соударений частиц, обладающих высокой энергией. Изменение квантового числа на $+1$ означает переход кинетической энергии в колебательную, изменение на -1 отвечает обратному переходу энергии, подобному тому, который может встречаться при дезактивирующих столкновениях.

Шварц и Герцфельд [77] обобщили результаты Зенера и провели расчеты для трех измерений. Они вывели классические выражения для поступательно-колебательных переходов энергии в зависимости от приведенной массы, полной превращаемой энергии, и некоторых постоянных межмолекулярного силового поля.

Маан [78] использовал выводы Шварца и Герцфельда для примирения представлений о низкой эффективности превращения энергии при столкновениях, полученной акустическим методом, с обычно предполагаемой высокой эффективностью процессов дезактивации при реакции первого и второго порядков в газовой фазе.

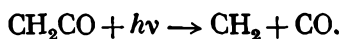
СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Свободный радикал является молекулой, содержащей по крайней мере один неспаренный электрон и поэтому имеющий ненасыщенную валентность. По способу получения и свойствам свободные радикалы напоминают атомы. Они всегда неустойчивы и быстро соединяются друг с другом или реагируют со стабильными молекулами.

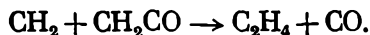
К существованию свободных радикалов химики относились с оправданным недоверием, пока с достаточной достоверностью не было установлено их существование и выявлена большая роль в химической кинетике. Радикалы можно получить при термическом разложении или пиролизе стабильных молекул (Гомберг, 1900 г.), например



а также при прямом или сенсibilизированном фотолизе; например, карбонильная группа кетена поглощает квант света, и кетен разлагается на окись углерода и метиленовый радикал:

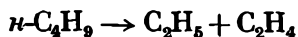


Последующая реакция объясняет количественный выход этилена [79]:



Метиленовые радикалы образуются также при пиролизе diaзометана. Более сложные свободные радикалы иногда распадаются на меньшие радикалы и стабильные молекулы по различным и трудно предвидимым реакциям диспро-

порционирования, таким, как



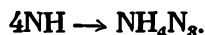
Установить наличие свободных радикалов, конечно, легче, чем количественно измерить их концентрации и изучить свойства. Метильные радикалы, например, возникают при быстром пропускании диметилртути, триметилбора или тетраметилсвинца через достаточно широкую трубку, один конец которой нагрет. При этом протекают реакции $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{CH}_3$; $\text{B}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{B} + 3\text{CH}_3$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 \rightarrow \text{Pb} + 4\text{CH}_3$. Присутствие радикалов на холодном конце трубки можно установить [80], наблюдая обратное течение этих реакций. Ртутное зеркало, нанесенное на стенки трубки в определенном месте на пути газового потока, исчезает. Необходимое для этого время обратно пропорционально концентрации свободных радикалов в этом месте. Для определения метиленовых радикалов использовались зеркала иода и теллура.

Бонгоффер и Ричард [81] наблюдали спектр поглощения радикала OH в потоке пара и, измерив интенсивность полос поглощения при различных температурах, близких к 1800°K , нашли, что ΔE_0 для реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ составляет 115 ± 5 ккал/моль.

Нориш, Портер и Траш [82] предложили метод, названный импульсным фотолизом, для получения и последующего определения свободных радикалов в газовой фазе при высоких температурах. Реагирующие вещества помещают в трубку примерно длиной 50 см и диаметром около 2 см. Рядом с ней располагается другая трубка такого же размера с вольфрамовыми электродами, наполненная криптоном. В этой трубке производится вспышка высоковольтного электрического разряда. Через некоторый промежуток времени, изменяющийся от 10^{-6} до 1 сек, в другой разрядной трубке производится разряд, позволяющий снять спектр поглощения. Этим методом были получены спектры двухатомных радикалов ClO , C_2 , CN , CH , CS , SO и SH и исследованы [83] структуры более сложных радикалов, таких, как HS_2 , CH_2 , N_3 и HCO . Некоторые другие свободные радикалы, например HO_2 , были обнаружены масс-спектрометрически [84]. Азотоводородная кислота разлагается по уравнению



Путем вымораживания продуктов реакции при 83°K получается [85] синее парамагнитное вещество, которое при нагревании до 160°K быстро образует азид аммония по уравнению



Свободные радикалы, возникающие в твердых телах при облучении их рентгеновскими или γ -лучами, существуют как относительно стабильные компоненты кристалла [86].

РОЛЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В КИНЕТИКЕ ГОМОГЕННЫХ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

В 1934 г. Райс и Герцфельд обратили внимание на то, что кинетика многих газовых реакций, которые до этого рассматривались как реакции между молекулами, может получить более логичное и не столь упрощенное истолкование при использовании представления о существовании свободных радикалов. Их метод [87] основан на определении стационарной концентрации лабильных промежуточных продуктов по способу, который в этой главе использовался при описании реакции водорода с бромом и при общем рас-

смотрении цепных реакций. Проведенные в последнее время обширные исследования газовых реакций пиролиза сделали ясным, что, как и предвидел Семенов [88], протекание химических реакций по молекулярному механизму является исключением, а не правилом.

Подчеркнем некоторые общие признаки построения теории:

1. В механизме реакции должно учитываться наличие и правильное соотношение всех продуктов реакции, даже если некоторые из них присутствуют в количестве меньше одного процента.

2. Каждая ступень в сложном механизме реакций должна быть термодинамически допустимой и, в частности, не противоречить условию, что энергия активации эндотермической реакции не может быть меньше ее теплового эффекта. Например, этим оправдывается пренебрежение реакцией $\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}$ в процессе соединения брома с водородом, поскольку ее энергия активации должна быть равна по крайней мере 40,8 ккал/моль и поэтому скорость данной реакции ничтожно мала.

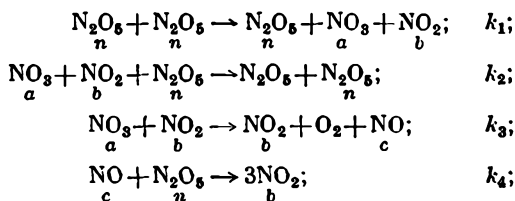
3. Механизм реакции должен объяснять влияние добавок других веществ, из которых наиболее часто используется относительно стабильный свободный радикал NO. Механизм реакции должен также согласовываться с данными, полученными для соответствующих фотохимических реакций.

4. При постулировании участия в механизме реакции атомов и свободных радикалов следует использовать доказательства их существования другими методами. Например, если постулировано существование атомов водорода, то реагирующая система должна катализировать орто-пара превращение водорода.

Даже в простейших реакциях пиролиза число отдельных стадий обычно весьма велико, а дифференциальное уравнение скорости реакции весьма сложно. Например, при распаде диметилового эфира следует учитывать 14 стадий, первой из которых является $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3$. По этой причине для иллюстрации общего метода мы не будем рассматривать приведенный пример и ограничимся обсуждением двух более простых реакций.

1. Распад пятиоксида азота

Для этой реакции Огг [89] предложил механизм с участием свободных радикалов. С небольшими изменениями этот механизм можно представить следующим образом:



Первая реакция — это разрыв молекулы пятиоксида азота на два осколка. Соударения между молекулами N_2O_5 и другими молекулами также приводят к этому результату, но для простоты такие реакции не будут учитываться. Вторая реакция является обратной первой. Стационарные концентрации NO_3 и NO находят из уравнений

$$\begin{aligned} da/dt &= k_1 n^2 - k_2 nab - k_3 ab = 0; & ab &= k_1 n^2 / (k_2 n + k_3); \\ dc/dt &= k_3 ab - k_4 cn = 0; & c &= k_3 ab / k_4 n. \end{aligned}$$

Скорость реакции равна

$$db/dt = k_1 n^2 - k_2 nab + 3k_4 cn.$$

Исключая ab и c и замечая, что скорость образования NO_2 вдвое больше скорости исчезновения N_2O_5 , находим, что

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2k_1 k_3 n^2}{k_2 n + k_3}.$$

Это уравнение позволяет понять влияние давления на скорость реакции, а для предельных условий дает значение

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2k_1 k_3}{k_2} n = 2Kk_3 n.$$

Таким образом, наблюдаемая на опыте константа первого порядка равна произведению константы скорости второго порядка k_3 и константы равновесия K для процесса



Присутствие радикала NO_3 доказано спектроскопически. Относительная медленность реакции 3 доказана опытами с использованием изотопов N^{13} и N^{15} . Смит и Даниэльс [90] исследовали отдельно реакцию 4.

2. Пиролиз бромистого этила [91]

Первой стадией этой реакции является мономолекулярный распад бромистого этила в гомогенной газовой фазе.



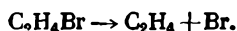
Однако, чтобы объяснить три факта — присутствие в продуктах реакции пропана и бутана, период индукции, после которого следует ускорение реакции, а также ингибирующее действие этилена, — приходится постулировать ряд процессов, начинающихся с реакции



Некоторые из молекул брома, образующихся при этой реакции, катализируемой стенками сосуда, распадаются на атомы, которые принимают участие в слабозндотермической реакции:



Нестабильный радикал быстро распадается:



За двумя относительно медленными процессами, приводящими к образованию радикалов:



и



следуют быстрые вторичные процессы:



Из уравнений для стационарных концентраций Br_2 , Br и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ получается выражение для общей скорости реакции

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = k_a [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] + k_b [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_{\text{стенка}}] [\text{HBr}_{\text{стенка}}] + \frac{2k_b [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_{\text{стенка}}] [\text{HBr}_{\text{стенка}}] k_d [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{k_f [\text{C}_2\text{H}_4] + k_g [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

Это выражение объясняет все кинетические и химические особенности реакции. Рассмотренные два простых примера иллюстрируют общий метод, часто используемый в кинетике газовых реакций [92].

Упражнения

1. Расскажите о теории столкновений для гомогенных реакций в газах. Объясните, как можно определить величину энергии активации из экспериментальных данных. В какой степени эта теория передает истинную картину таких реакций?

2. Объясните различие между числом столкновений молекул и скоростью бимолекулярных реакций в газах. Какие допущения необходимо сделать, чтобы включать сюда мономолекулярные реакции в газах?

3. Объясните механизм перехода реакции второго порядка в газе при низком давлении в реакцию первого порядка при повышении давления. Приведите примеры из неорганической и органической химии.

4. Объясните, что такое кинетический порядок реакции и опишите два метода его определения.

Было найдено, что при изменении начальной концентрации с 0,502 до 1,007 г-моль/л период полураспада в некоторой реакции уменьшается от 51 до 26 сек. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

Ответ: Второй порядок. $k_2 = 0,0386 \pm 0,0004$ л/моль·сек.

5. Объясните смысл понятия активированного комплекса в химической кинетике. Опишите метод расчета числа активированных комплексов для бимолекулярной реакции, или, иначе говоря, выведите формулу для скорости реакции.

6. Укажите на характерные особенности кинетики орто-пара превращения водорода.

7. Расскажите о кинетике термической и фотохимической реакций водорода с бромом. Какие выводы можно сделать из их сравнения с реакциями, в которых участвуют атомы?

8. Обсудите теорию активного комплекса для скоростей полиатомных реакций и укажите (без доказательства) на основные этапы расчета.

9. Расскажите о кинетике термических реакций между водородом и бромом и между водородом и иодом. В чем сходство и различие механизмов указанных реакций?

10. Как применяется статистическая механика к расчету скоростей реакций в газах и какие допущения при этом делаются? (Детальные математические выкладки не нужны.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilhelm y, Pogg. Ann., 81, 413, 1850.
2. Daniels, Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 43, 53, 1921.
3. Ramsperger, Tolman, Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 6, 1930.
4. Hinshelwood C. N., Thompson H. W., Proc. Roy. Soc., A113, 221, 1926.
5. Farkas, Z. Physikal. Chem., B10, 419, 1930.
6. Kistiakowsky G. B., Smith W. R., J. Amer. Chem. Soc., 58, 1042, 1936; Li, Adams, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1565, 1935; Kuhn, Albrecht, Ann., 458, 221, 1927.
7. Selle H., Z. physikal. Chem., 104, 1, 1923; Brass, Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1003, 1932; Richards W. T., Reid J. A., J. Chem. Physics, 1, 114, 1933.
8. Natanson, Ann. Physik, 24, 454, 1885.

9. Thomson J. J., Thomson G. P., *The Conduction of Electricity Through Gases*, 3rd ed., Camb. Univ. Press, 1928.
10. Bodenstein, *Z. physikal. Chem.*, 13, 56, 1894; 22, 1, 1897; 29, 295, 1898.
11. Bodenstein, Krauss, *Z. physikal. Chem.*, 175, 295, 1936.
12. Trautz, Dalal, *Z. anorg. Chem.*, 110, 1, 1920.
13. Hinshelwood, Askey, *Proc. Roy. Soc.*, A115, 215, 1927.
14. Herkert, Mack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 2706, 1929.
15. Sickman, *J. Chem. Physics*, 4, 297, 1936; Fletcher, Rollefson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 2129, 1936.
16. Wegscheider, *Z. physikal. Chem.*, 41, 52, 1902.
17. Riesenfeld, Bohnholtzer, *Z. physikal. Chem.*, 130, 241, 1927.
18. Musgrave, Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, A135, 23, 1932.
19. Clusius, Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, A128, 75, 1930; Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, 3rd ed., Oxford, 1933.
20. Michaelis, Menten, *Biochem. Z.*, 49, 333, 1913.
21. Bodenstein, *Z. physikal. Chem.*, 85, 329, 1913.
22. Christiansen J. A., Kramers H. A., *Z. physikal. Chem.*, 104, 451, 1923.
23. Lindemann F. A., *Trans. Faraday Soc.*, 17, 599, 1922; Christiansen J. A., *Z. physik. Chem.*, 103, 91, 1923.
24. Arrhenius, *Z. physikal. Chem.*, 4, 226, 1889.
25. Kassel, *Kinetics of Homogeneous Gas Reactions* Chemical Catalog Co., New York, 1932.
26. Tolman, *Statistical Mechanics* (Chemical Catalog Co., New York, 1927).
27. La Mer, *J. Chem. Physics*, 1, 289, 1933.
28. Goldschmidt H., *Physikal. Z.*, 10, 206, 1909.
29. Hunter E., *Proc. Roy. Soc.*, A144, 386, 1934; Reuben, Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1543, 1959.
30. Trautz, *Z. anorg. Chem.*, 97, 1, 1916.
31. Lewis W. C., McC, *Trans. Chem. Soc.*, 113, 471, 1918.
32. Villars D. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1773, 1930.
33. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3683, 1932.
34. Harkness, Kistiakowsky, Mears, *J. Chem. Physics*, 5, 682, 1937.
35. Schumacher, Sprenger, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 16, 129, 1930.
36. Kassel, *The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*, Reinhold, New York, 1932.
37. Schumacher, *Chemische Gasreaktionen*, Steinkopf, Leipzig, 1938; Farrington, Daniells, *Chemical Kinetics*, Cornell, 1938; Glasstone, Laidler, Eyring, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, 1941.
38. Steiner W., *Trans. Faraday Soc.*, 31, 623, 1935; Cook G. A., Bates J. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1775, 1935.
39. Helferding K., Steiner W., *Z. physikal. Chem.*, B30, 399, 1935.
40. Rabinowitch E., Wood W. C., *Trans. Faraday Soc.*, 32, 540, 1936; Christie M. I., Norrish R. G. W., Porter G., *Proc. Roy. Soc.*, A216, 152, 1952.
41. Bodenstein, *Z. physikal. Chem.*, 100, 118, 1922.
42. Bodenstein, *Z. Electrochem.*, 24, 183, 1918.
43. Treacy, Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 2033, 1955.
44. Thirkill, *Proc. Roy. Soc.*, A88, 477, 1913.
45. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, 28, 287, 1903.
46. Moelwyn-Hughes, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 91, 1938.
47. Rice O. K., Ramsperger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1617, 1927; Kassel, *J. Phys. Chem.*, 32, 1065, 1928.
- 47a. Bonhoeffer, *Z. physikal. Chem.*, 116, 391, 1925; см. также Wood, *Proc. Roy. Soc.*, A102, 1, 1922.
- 47b. Polanyi, *Atomic Reactions*, Williams and Norgate, London, 1932.
48. Bodenstein, Lind, *Z. physikal. Chem.*, 57, 168, 1907.

49. Bonhoeffer, Harteck, Grundlagen der Photochemie, 234, Steinkopff, Dresden, 1933.
50. Christiansen, Kongel. Videnskab. Selskab., 1, 14, 1919; Herzfeld, Ann. Physik., 59, 635, 1919; Polanyi, Z. Elektrochem., 26, 50, 1920.
51. Farkas A., Z. Physik. Chem., 10B, 419, 1931; Farkas A., Farkas L., Proc. Roy. Soc., A152, 124, 1935; Farkas A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge, 1935.
52. Geib, Harteck, Z. physikal. Chem., Bodensteinband, S. 849, 1931.
53. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 2nd ed., Reinhold, New York, 1954.
54. Troutz, Z. anorg. Chem., 96, 1, 1916; Lewis W. C. McC., Trans. Chem. Soc., 113, 471, 1918.
55. London, Sommerfeld Festband, p. 104, 1928; Z. Elektrochem., 35, 552, 1929.
56. Eyring, Polanyi, Z. physikal. Chem., B12, 279, 1931.
57. Moelwyn-Hughes, Ann. Reports, 32, 89, 1935; 33, 86, 1936.
58. Wheeler, Topley, Eyring, J. Chem. Phys., 3, 178, 1935.
59. Farkas, Wigner, Trans. Faraday Soc., 32, 1, 1936.
60. Sherman A., Sun C. E., J. Amer. Chem. Soc., 56, 1096, 1934.
61. Arnold L. B., Kistiakowsky G. B., J. Chem. Physics, 1, 166, 1933.
62. Heisig G. B., Wilson J. L., J. Amer. Chem. Soc., 57, 859, 1935.
63. Eyring H., Sherman A., Kimball G. E., J. Chem. Physics, 1, 586, 1933.
64. Herzfeld, Ann. Physik., 59, 635, 1919.
65. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107, 1935.
66. Moelwyn-Hughes, An Introduction to Physical Chemistry, Cambridge, 1940.
67. Rice, Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1617, 1927; Kassel, J. Phys. Chem., 32, 1065, 1928; Kendrew, Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., A176, 352, 1940; Slater N. B., Phil. Trans., A246, 57, 1953.
68. Harries M. M., Mitchell R. K., Trans. Chem. Soc., 1905, 1960.
69. Turner E. E., Harries M. M., Organic Chemistry, Longmans, 1952.
70. Westheimer, J. Chem. Physics, 15, 252, 1947; Rieger, Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., 72, 19, 1950.
71. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107, 1935.
72. Pelzer, Wigner, Z. physikal. Chem., B15, 445, 1932.
73. Wigner, Z. physikal. Chem., B19, 203, 1932.
74. Glasstone, Laidler, Eyring, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941.
75. Zener C., Phys. Rev., 38, 277, 1931; Proc. Camb. Phil. Soc., 29, 136, 1933.
76. Mott, Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford, 1932.
77. Schwartz, Herzfeld, J. Chem. Physics, 22, 767, 1954.
78. Mahan B. H., J. Phys. Chem., 62, 100, 1958.
79. Norrish, Crone, Saltmarsh, Trans. Chem. Soc., 1533, 1933.
80. Paneth, Hofeditz, Berichte, 62, 1335, 1929.
81. Bonhoeffer, Reichardt, Z. physikal. Chem., A139, 75, 1928.
82. Norrish, Porter, Thrush, Nature, 172, 71, 1953; см. Norrish, Thrush, Quart. Reviews. Chem. Soc., 10, 149, 1956.
83. Herzberg, Ramsay, Proc. Roy. Soc., A233, 34, 1955.
84. Foner, Hudson R. L., J. Chem. Physics, 21, 1608, 1953.
85. Rice F. O., Freamo, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5529, 1951.
86. Bass A. M., Broida H. P., Formation and Trapping of Free Radicals, Academic Press, 1960.
87. Rice F. O., Herzfeld K. F., J. Amer. Soc., 56, 284, 1934.
88. Семенов Н. Н., Цепные реакции, Л., Госхимтехиздат, 1934.
89. Ogg, J. Chem. Physics, 15, 337, 1947.
90. Smith J. H., Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1735, 1947.
91. Vernon, Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 55, 922, 1933; Goldberg, Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1314, 1957.

92. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 2nd ed., Reinhold, New York, 1954; Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, Butterworths, London, 1955; Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1954; Benson S. W., Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York, 1960.
93. Clement, Ann. Physik., 14, 341, 1904.
94. Belton, Griffith, McKeeown, Chem. Soc., p. 3153, 1926.
95. Bodenstein, Ramstetter, Z. physikal. Chem., A100, 68, 1922.
96. Bonner, Gore, Jost, J. Amer. Chem. Soc., 58, 690, 1936.
97. Bodenstein, Z. physikal. Chem., A29, 295, 1889.
98. Gross, Steiner, J. Chem. Physics, 4, 165, 1936.
99. Daniels F., Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 43, 53, 1921.
100. Nordberg, Thesis, California, 1925.
101. White E. C., Tolman R. C., J. Amer. Chem. Soc., 47, 1240, 1925.
102. Schumacher H. J., Sprenger G., Z. physikal. Chem., A140, 281, 1929.
103. Rice F. O., Getz D., J. Phys. Chem., 31, 1572, 1927.
104. Bodenstein, Lind, Z. physikal. Chem., 57, 168, 1907.
105. Bach, Bonhoeffer, Moelwyn-Hughes, Z. physikal. Chem., B27, 71, 1934.
106. Klingelhoeffer, Rodehush, J. Amer. Chem. Soc., 55, 130, 1933; Rideal, Steiner, Proc. Roy. Soc., A173, 503, 1939; Ashmore, Chanmugan, Trans. Faraday Soc., 49, 254, 1953.
107. Farkas A., Z. physikal. Chem., B22, 344, 1930; Farkas A., Farkas L., Proc. Roy. Soc., A152, 124, 1935.
108. Christie M. I., Roy, Thrush, Trans. Faraday Soc., 55, 1139, 1959.
109. Ramsperger, Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 55, 214, 1933.
110. Schumacher, Frisch, Z. physikal. Chem., B37, 1, 1937.
111. Daniels, Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1344, 1928.
112. Steacie, Katz, J. Chem. Physics, 5, 125, 1937.
113. Brearly, Kistiakowsky, Stauffner, J. Amer. Chem. Soc., 59, 165, 1937; Barton, Onyon, Trans. Faraday Soc., 45, 725, 1949.
114. Kistiakowsky, Stauffner, J. Amer. Chem. Soc., 59, 165, 1937; Harden, Maccoll, Trans. Chem. Soc., 2454, 1955.
115. Smith D. F., J. Amer. Chem. Soc., 49, 43, 1927; Kassel, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1935, 1930.
116. Ramsperger, J. Amer. Soc., 53, 2061, 1931.
117. Goldberg, Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1314, 1957.
118. Heckert, Mack, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2706, 1929.
119. Schultz, Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc., 56, 395, 1934; Barnard, Trans. Faraday Soc., 55, 947, 1959.
120. Hinselwood, Askey, Proc. Roy. Soc., A115, 215, 1927.
121. Winkler, Hinselwood, Proc. Roy. Soc., A149, 340, 1935.
122. Hirschfelder, Topley, Eyring, J. Chem. Physics, 4, 173, 1936.

ГЛАВА XXIII

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как было показано в гл. XIX, поверхность твердой фазы, даже если эта фаза находится в диспергированном состоянии, можно рассматривать как некоторую упорядоченную совокупность адсорбционных центров. Если адсорбированные на этих центрах молекулы способны принимать участие в химических реакциях, то возникают возможности протекания реакций по различным механизмам. Некоторые кинетические закономерности таких гетерогенных реакций и будут рассмотрены в настоящей главе.

При протекании гетерогенной реакции в несколько стадий общая скорость реакции определяется скоростью самой медленной стадии. Это — первый общий принцип кинетики гетерогенных (равным образом и гомогенных) реакций. Например, общая скорость гетерогенной реакции может часто определяться скоростью подвода исходных реагирующих веществ к поверхности или скоростью удаления от поверхности продуктов реакции.

Молекулы продуктов реакции могут затруднить протекание реакции в тех случаях, когда они прочно адсорбируются на поверхности. Кроме того, молекулы продуктов реакции при медленной их диффузии от поверхности могут препятствовать доступу исходных веществ к поверхности, что также будет снижать скорость реакции.

Если в химической реакции участвуют два вида молекул, скорость реакции будет зависеть от вероятности попадания молекул одного вида из газовой фазы на адсорбционный центр, занятый молекулой другого вида, или от вероятности одновременной адсорбции молекул разных видов на соседних центрах. На эти вопросы кинетики гетерогенных реакций дает ответ теория адсорбции Ленгмюра [1].

Некоторые реакции в газах протекают благодаря образованию активных промежуточных частиц, обычно свободных атомов или радикалов. Скорость таких реакций зависит от размеров реактора и свойств материала, из которого он изготовлен. Для объяснения этих фактов необходимо сравнить скорость образования активных частиц со скоростью их диффузии к стенкам реактора. При этом используются принцип стационарных концентраций и общая теория диффузии.

Некоторые из гетерогенных процессов уже были рассмотрены ранее. К ним относятся: испарение, термическая эмиссия и перенапряжение. Теперь мы перейдем к вопросам катализа.

КАТАЛИЗ

Рассмотрим раствор, содержащий энзим, субстрат, активный комплекс и молекулы продукта реакции с соответствующими концентрациями, равными в данный момент времени n_E , n_S , n_C и n_P . Систему можно описать сле-

дующей кинетической схемой:



Здесь k_1 и k_2 — константы скорости реакций первого порядка, а k_3 — константа скорости реакции второго порядка. Скорость исчезновения молекул субстрата равна

$$-\frac{dn_S}{dt} = k_2(n_E - n_C)n_S - k_1n_C.$$

Скорость образования молекул продукта составит

$$+\frac{dn_P}{dt} = k_3n_C.$$

Решение этих уравнений при начальных условиях n_C^0 и n_P^0 равны нулю и общем условии $n_S^0 = n_S + n_C + n_P$ является чрезвычайно сложным. Кроме того, оно охватывает весь ход реакции; как показывает детальный анализ, весь процесс можно разделить на три этапа. На первом этапе сначала имеется только чистый энзим и субстрат, из которых затем образуются молекулы комплекса, причем часть из них одновременно разрушается. На втором этапе концентрация комплексов мала и приблизительно постоянно, так как комплексы образуются и разрушаются с близкими скоростями. На последнем этапе скорость, с которой разрушаются комплексы, превышает скорость их образования, из-за чего концентрация комплексов постепенно уменьшается до нуля. В дальнейшем главным образом рассматривается второй этап. Если n_C много меньше n_P в любой момент времени (хотя и не обязательно, чтобы эта величина была много меньше n_E), то $-dn_S/dt$ можно приравнять dn_P/dt . Это значительно упрощает математические выкладки и приводит к следующим соотношениям:

$$n_C = \frac{k_2 n_E n_S}{(k_1 + k_3) + k_2 n_S}, \quad (1)$$

$$\frac{(n_E - n_C)n_S}{n_C} = \frac{k_1 + k_3}{k_2} = K. \quad (2)$$

Полученное выражение можно вывести и непосредственно, применяя к образованию и разложению комплекса принцип стационарности

$$\frac{dn_C}{dt} = 0. \quad (3)$$

После исключения n_C получим

$$r = -\frac{dn_S}{dt} = \frac{k_3 n_E n_S}{K + n_S}. \quad (4)$$

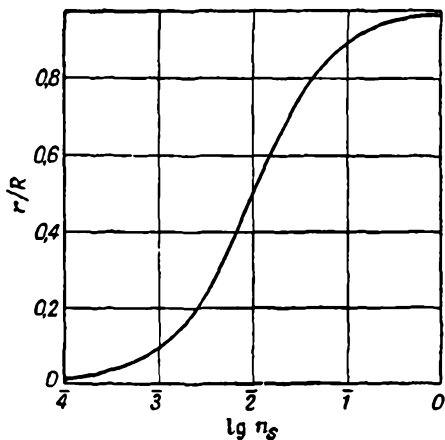
Следовательно, при всех концентрациях субстрата скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора. Это первый закон катализа, имеющий очень мало исключений. Так как n_E пропорциональна общей поверхности энзима, то одинаково правильно будет сказать, что при всех концентрациях субстрата скорость каталитической реакции прямо пропорциональна общей площади поверхности катализатора. При достаточно малых концентрациях субстрата уравнение скорости переходит в уравнение реакции второго порядка

$$-\frac{dn_S}{dt} = k_2 \left(\frac{k_3}{k_1 + k_3} \right) n_E n_S. \quad (5)$$

Однако вследствие того, что концентрация катализатора остается постоянной, фактически наблюдается реакция первого порядка

$$\frac{1}{t} \ln \frac{n_S^0}{n_S} = k_I = \frac{k_2 k_3 n_E}{k_1 + k_3} \quad (6)$$

Здесь n_S^0 — начальная концентрация субстрата, а n_S — его концентрация спустя некоторое время t после начала реакции. Таким образом, как правило, но и не без исключений, кажущийся порядок каталитической реакции на единицу меньше истинного порядка. Это — второй закон катализа.



Р и с. 1. Влияние концентрации на скорость химического превращения.

Из уравнения (4) видно, что скорость реакции увеличивается с ростом начальной концентрации субстрата, асимптотически приближаясь к предельной скорости

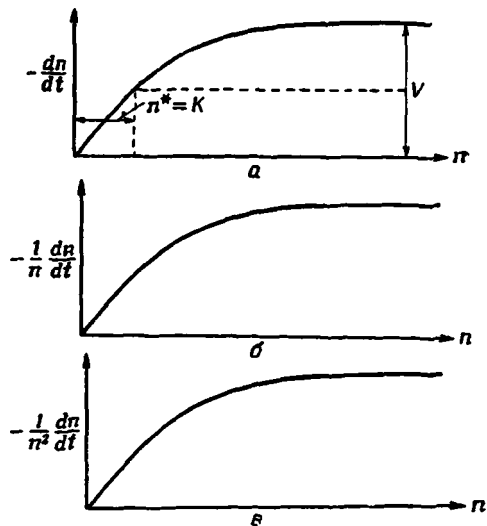
$$R = - \left(\frac{dn_S}{dt} \right)_{\text{пред.}} = k_3 n_E \quad (7)$$

Таким образом, константа k_3 представляет собой верхний предел числа молекул субстрата, которые могут разложиться в одну секунду под действием одной молекулы энзима. Этот предел Варбург [2] назвал числом обращения энзима*. Из уравнений (4) и (7) следует, что

$$\frac{r}{R} = \frac{n_S}{K + n_S} \quad (8)$$

Это уравнение иллюстрируется рис. 1, на котором отношение r/R отложено как функция $\lg n_S$, причем K принято равной $1/100$. Эта зависимость сравнивается на рис. 2 с другими кинетическими закономерностями, полученными по методу стационарных концентраций.

Рассмотренное весьма простое изложение кинетики катализа, примененное как к гомогенным, так и к гетерогенным системам, дано Михаэлисом



Р и с. 2. Влияние концентрации реагирующего вещества на скорость реакции под действием энзимов.

a — скорость $-dn/dt$ вначале пропорциональна концентрации n , а затем перестает зависеть от нее. Примеры: реакции под действием энзимов (кроме окисления) и некоторые поверхностные каталитические реакции; *b* — скорость $-dn/dt$ вначале пропорциональна n^2 , а затем пропорциональна n . Примеры: разложение пятиоксида азота и некоторых органических соединений в газовой фазе; *c* — скорость $-dn/dt$ вначале пропорциональна n^3 , а при высоких концентрациях становится пропорциональной n^2 . Пример: нейтрализация электрического заряда частиц в газе.

* Варбург использовал в качестве единицы времени минуту.

и Ментеном [3]. Постоянная Михаэлиса K , очевидно, совпадает с концентрацией n_S^* субстрата, при которой скорость реакции составляет половину предельной:

$$K = n_S^*$$

Избыток свободной энергии одного грамм-моля комплекса при концентрации, равной единице, по сравнению с суммой мольных свободных энергий энзима и субстрата, взятых при тех же концентрациях, равен

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Некоторые типичные данные приведены в табл. 1. Стандартное изменение энтропии при реакции $\Delta S^0 = (\Delta H - \Delta G^0)/T$. Следовательно, как и для других равновесий, можно написать

$$K = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H/RT}. \quad (\text{XX}, 30)$$

Таблица 1

Константы Михаэлиса для систем энзим — субстрат при 298,16° К

Энзим	Субстрат	K , г-моль/л	ΔG^0 , кал/г-моль
Мальтаза	Мальтоза	$2,1 \cdot 10^{-1}$	900
Мальтаза	α -Метилглюкозид	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1700
β -Глюкозидаза	Геллицин	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2400
β -Глюкозидаза	Арбутин	$4,2 \cdot 10^{-2}$	1900
β -Глюкозидаза	Салицин	$2,6 \cdot 10^{-2}$	2200
β -Глюкозидаза	β -Метилглюкозид	$8,6 \cdot 10^{-1}$	100
Сахараза	Сахароза	$2,8 \cdot 10^{-2}$	2100
Сахараза	Раффиноза	$4,5 \cdot 10^{-1}$	500
Зимаза	Глюкоза	$6,0 \cdot 10^{-3}$	3000
Липаза	Этил- <i>D</i> -манделат	$5,0 \cdot 10^{-4}$	4500
Липаза	Этил- <i>L</i> -манделат	$1,6 \cdot 10^{-3}$	3800
Фосфатаза	Глицеринфосфорная кислота	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3400
Уреаза	Мочевина	$2,5 \cdot 10^{-2}$	2200
Оксигеназа	Кислород	$1,5 \cdot 10^{-6}$	7900
Оксидаза	Цитрат	$2 \cdot 10^{-4}$	5000
Дегидрогеназа	Метиленовая синяя	$7 \cdot 10^{-6}$	7000
Оксидаза ксантинна	Аденин, ксантин	$3 \cdot 10^{-5}$	6200

Согласно Эйлеру [4], для системы сахараза — сахараза при 298,16° К $\Delta S^0 = 0,3$ кал/моль·град и $\Delta H = 2000$ кал/моль.

Уравнение, аналогичное выведенному Михаэлсом, легко получается из теории Ленгмюра. Допустим, что общая поверхность катализатора составляет Ω см², а доля поверхности, занятая молекулами субстрата при стационарных условиях, равна θ_S . Тогда число молекул субстрата, адсорбирующихся в одну секунду на центрах поверхности, равно $\Omega(1 - \theta_S)k_S n_S$, где k_S — постоянная, которая в простейших случаях равна $(kT/2\pi m_S)^{1/2}$. Если ν_S — вероятность того, что адсорбированная молекула десорбируется в течение одной секунды без разложения, а ν — вероятность того, что адсорбированная молекула десорбируется и при этом разложится, то число молекул субстрата, покидающих поверхность за 1 сек, составит

$$\Omega \theta_S n_0 (\nu_S + \nu),$$

где n_0 — число центров на единице площади поверхности катализатора. В стационарном состоянии скорости адсорбции и десорбции равны. Следовательно,

$$\theta_S = \frac{k_S n_S}{k_S n_S + n_0 (v_S + v)} \quad (9)$$

и скорость каталитической реакции

$$-\frac{dN_S}{dt} = \Omega \theta_S n_0 v = \Omega n_0 v \left[\frac{k_S n_S}{k_S n_S + n_0 (v_S + v)} \right], \quad (10)$$

Уравнение имеет тот же вид, что и уравнение (4). При высоких концентрациях субстрата реакция имеет кажущийся нулевой порядок, а ее скорость равна

$$-\frac{dN_S}{dt} = \Omega n_0 v \quad (11)$$

или, если использовать уравнение Герцфельда [уравнение (139) гл. XXII],

$$-\frac{dN_S}{dt} = \Omega n_0 (kT/h) e^{-E/kT}, \quad (12)$$

где E — критическая энергия, необходимая адсорбированной молекуле для того, чтобы она могла одновременно прореагировать и десорбироваться. При низких концентрациях субстрата кажущийся порядок реакции равен единице, поэтому, написав $V dn_S$ вместо dN_S , получим

$$-\frac{dn_S}{dt} = \frac{\Omega}{V} \left(\frac{v}{v + v_S} \right) k_S n_S, \quad (13)$$

где Ω — полная поверхность катализатора, а V — полный объем жидкой системы. Сравнение опытной скорости химического превращения с рассчитанной по этому уравнению при использовании для k_S выражения из кинетической теории $(kT/2\pi m_S)^{1/2}$ показывает, что в некоторых системах реагирует лишь незначительная доля молекул субстрата, сталкивающихся с поверхностью. Для того чтобы гетерогенный каталитический процесс имел кажущийся первый порядок, необходимо, чтобы n_S или k_S были малы. Встречаются оба эти случая. В последнем случае химическое превращение претерпевают только те молекулы субстрата, которые сталкиваются с поверхностью, имея достаточную энергию. Если критическая энергия E распределена только между двумя квадратичными членами, один из которых отвечает компоненте кинетической энергии ударяющейся молекулы, соответствующей проекции этой энергии на ось, перпендикулярную плоскости поверхности, а другому соответствует компонента кинетической энергии движения молекулы по поверхности катализатора, то скорость реакции будет равна

$$-\frac{dn_S}{dt} = \frac{\Omega}{V} \left(\frac{v}{v + v_S} \right) \left(\frac{kT}{2\pi m_S} \right)^{1/2} e^{-E/kT} n_S. \quad (14)$$

В том случае, когда поверхность катализатора складывается из поверхностей сферических частиц с радиусами r_E и концентрацией n_E , полная поверхность катализатора составит $4\pi r_E^2 n_E V$. Таким образом, число молекул субстрата, разлагающихся в единице объема за единицу времени, составит

$$-\frac{dn_S}{dt} = n_E n_S \left(\frac{v}{v + v_S} \right) r_E^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{m_S}} e^{-E/RT}. \quad (15)$$

Но константа скорости каталитической реакции второго порядка при этих

условиях определяется из уравнения $-\frac{dn_S}{dt} = (N_0/1000) k_2 n_E n_S$. Отсюда

$$k_2 = \left(\frac{v}{v + v_S} \right) \frac{N_0 r_E^2}{1000} \sqrt{\frac{8\pi kT}{m_S}} e^{-E/RT} \text{ л./моль} \cdot \text{сек.} \quad (16)$$

Другое объяснение заключается в том, что v в уравнении (13) много меньше v_S . Тогда скорость реакции равна скорости удаления молекул с поверхности. Полагая $v = v_0 \exp(-E/RT)$, снова приходим к уравнению (16). Таким образом, оба механизма, несмотря на большое различие, приводят почти к неразличимым выражениям для константы скорости каталитической реакции.

Для бензоиларгинина ($m_S = 278/N_0$), гидролизующегося под действием трипсина ($r_E = 2,62 \cdot 10^{-7} \text{ см}$), получим теоретическую формулу

$$k_2 = [v/(v + v_S)] \cdot 11,4 \cdot 10^{10} \sqrt{T} e^{-E/RT},$$

Экспериментальные результаты можно представить в виде [6]

$$k_2 = 9,2 \cdot 10^{10} \sqrt{T} e^{-E/RT},$$

где $E = 15\,000 \text{ кал}$. Отсюда вычисленное значение $v/(v + v_S)$ составляет 0,8 и $v/v_S = 4$. Подобным же образом было исследовано каталитическое действие каталазы [7], сахаразы [8], карбоангидразы [9], холин-эстеразы [10].

Тщательно изученным примером катализа из области неорганической химии является разложение гипохлорита натрия ($2\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$) под действием суспензии пероксида кобальта в водном растворе [11]. В этом случае кажущаяся энергия активации, найденная из значений константы скорости реакции первого порядка при шести температурах, равна 16 575 кал/моль.

К сожалению, радиус частиц суспензии точно не известен. Если принять его равным $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, то скорость реакции согласуется с уравнением (16) при $v_S = 0$. Для реакций в газовой фазе обычно используются твердые катализаторы. Тогда уравнение (10) можно упростить:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{abp}{1 + bp}, \quad (17)$$

где p — давление, $a = \Omega n_0 v kT/V$ и $b = k_S/n_0(v + v_S)kT$. При низких давлениях реакция протекает по кажущемуся первому порядку и $(1/p)(dp/dt) = ab$. При относительно высоких давлениях реакция имеет кажущийся нулевой порядок и $dp/dt = a$. Изменение порядка реакции, давно установленное для реакций в растворах, обнаружено для реакций в газах сравнительно недавно. Дело в том, что поверхности нитей, сосудов или размолотых частиц, используемых в качестве катализаторов при гетерогенных реакциях в газах, очень малы по сравнению с поверхностями диспергированных частиц даже при их умеренных концентрациях. Например, в работе Хауэлла [11] поверхность катализатора в 1 см^3 раствора была порядка 150 см^2 . Многие из старых работ по кинетике гетерогенных реакций в газах относились к системам, в которых поверхность катализатора была почти полностью заполнена; поэтому, чтобы обнаружить ожидаемое изменение порядка реакции, необходимо было провести опыты при низких давлениях. Тщательно исследованными примерами, в которых использовалось уравнение (17), являются реакции разложения аммиака, фосфина и их дейтеропроизводных на поверхности вольфрама [12]. При температуре около 1000° К кажущаяся энергия активации разложения фосфина ($4\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6\text{H}_2$) оказалась равной 25 ккал/моль в области давлений, соответствующих реакции первого порядка, и 32,2 ккал/моль в области давлений,

отвечающих реакции кажущегося нулевого порядка. Давление, при котором скорость реакции составляет половину ее предельного значения, равно примерно 10^{-3} мм рт. ст. Оказалось [13], что уравнение (17) применимо также к превращению ортоводорода в параводород на поверхности кристаллического кислорода при 20° К. Кажущаяся энергия активации, полученная дифференцированием уравнения (10) по температуре при постоянных Ω , n_0 и n_S , составляет

$$E_A = \left(\frac{k_S n_S + n_0 v_S}{k_S n_S + n_0 v_S + n_0 v} \right) E - \left(\frac{n_0 v_S}{k_S n_S + n_0 v_S + n_0 v} \right) L^0 + \left(\frac{n_0 v}{k_S n_S + n_0 v_S + n_0 v} \right) T^2 \left(\frac{d \ln k_S}{dT} \right)_{\Omega, n_0 n_S} \quad (18)$$

Таблица 2

Энергии активации некоторых каталитических реакций

Реакция	Катализатор	E_A	Литературная ссылка
Разложение перекиси водорода	Без катализатора ^a	18 000	14
	Ион иода	13 500	15
	Коллоидная платина	11 700	16
	Каталаза печени	5 500 ^b	17
Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе	Без катализатора	23 200	
	Анилин	13 900	18
Гидролиз сахарозы в водном растворе	Ион водорода	25 560	19
	Сахараза	8 700 ^b	20
Гидролиз казеина в водном растворе	Соляная кислота	20 600	21
	Трипсинкиназа	14 400 ^b	22
Разложение бромистого триэтилсульфония в ацетоне	Без катализатора	33 500	23
	4% воды	30 700	
Разложение тринитробензойной кислоты в нитробензоле	Без катализатора	35 000	24
	Благоприятные примеси (вероятно, вода)	21 700	
Разложение трихлоруксусной кислоты	Вода (растворитель)	37 050	25
	Анилин (растворитель)	28 350	26
Бекмаповская перегруппировка пикрилового эфира оксима бензофенона в четыреххлористом углероде	Без катализатора	30 250	27
	Нитрометан	23 800	
Разложение подистого этилена в газовой фазе и в четыреххлористом углероде	Без катализатора	37 000	28
	Иод (атомарный)	12 500	
Разложение диэтилового эфира в газовой фазе	Без катализатора	53 500	29
	Иод (молекулярный)	34 300	

^a Возможно некоторое разложение на частицах пыли.^b Данные относятся к оптимальному значению pH.

где E — критическая энергия, необходимая для десорбции с разложением; L^0 — энергия десорбции одной молекулы без разложения с почти незаполненной поверхности (см. гл. XIX). Коэффициент ν каждого энергетического члена пропорционален определяемой из уравнения (9) доле заполнения при стационарных условиях. Этим объясняется сложная зависимость кажущейся энергии активации от концентрации субстрата. Можно кратко рассмотреть два специальных случая, когда изменение E_A с заполнением поверхности крайне просто. Когда субстрат адсорбирован прочно, процессы десорбции и химической реакции затруднены, ν невелико и последний член в уравнении (18) можно отбросить. Тогда, принимая во внимание, что ν , по предположению, меньше ν_S , получим

$$E_A = E - (1 - \theta_S)L^0$$

или, приняв $E - L^0$ равным E^0 , можем записать

$$E_A = E^0 + \theta_S L^0. \quad (18a)$$

Это уравнение аналогично условию равновесия (94) гл. XIX. Второй предельный случай осуществляется, когда химическая реакция на границе двух фаз протекает без затруднений и адсорбированные молекулы десорбируются в большинстве случаев в виде продукта реакции. Для такого случая можно записать

$$E_A = \theta_S E + (\nu_S / \nu) (1 - \theta_S) (E - L^0) + (1 - \theta_S) kT^2 \left(\frac{d \ln k_S}{dT} \right)_{n_0, n_S}. \quad (18b)$$

В этом уравнении имеют наибольшее значение первый и последний члены. Отметим, что в тех случаях, когда k_S пропорционально коэффициенту диффузии, $kT^2(d \ln k_S/dT)$ соответствует энергии активации диффузии E_D . Тогда приближенно

$$E_A = E_D + (E - E_D) \theta_S. \quad (18b')$$

Согласно уравнению Стокса — Эйнштейна и данным, приведенным в гл. XVI, величины E_D для воды при 0.25 и 50° С равны соответственно 5740, 465, и 4050 кал, моль.

В отношении энергии активации как гомогенных, так и гетерогенных каталитических реакций можно сделать только одно обобщение результатов опытов: кажущаяся энергия активации каталитической реакции ниже энергии активации некаталитической реакции. В табл. 2 приведены некоторые примеры для иллюстрации этого третьего закона катализа.

ДЕЙСТВИЕ ИНГИБИТОРОВ

Кроме молекул субстрата, на поверхности катализатора могут адсорбироваться молекулы других веществ. Они называются ингибиторами или ядами, если они адсорбируются сильно. Типичными примерами могут служить двухвалентные катионы меди, цинка, ртути, свинца, одновалентные катионы серебра и аммония, одновалентные анионы синильной и сероводородной кислот, а также молекулы, такие как цистеин и глутатион. Применим теорию адсорбции к явлениям отравления. Обозначим через θ_I долю поверхности энзима, занятую при равновесии молекулами ингибитора. В присутствии субстрата доля незанятой поверхности будет равна $(1 - \theta_S - \theta_I)$. Таким образом, решая совместно два уравнения Ленгмюровского типа для доли поверхности θ_S , занятой адсорбированными молекулами субстрата, получим

$$\theta_S = \frac{k_S n_S}{k_S n_S + (\nu_S + \nu) n_0 + k_I \left(\frac{\nu_S + \nu}{\nu_I} \right) n_I}. \quad (19)$$

Так как число молекул, разлагающихся в одну секунду, равно $\Omega n_0 \theta_S v$, то на скорости реакции неблагоприятно отражается адсорбция любого типа молекул, кроме реагирующих. Доля занятой поверхности в случае неингибированной реакции определяется уравнением (9). Обозначая ее через θ_S^0 , получим следующее соотношение между скоростями обычной и ингибированной реакций:

$$\frac{\theta_S^0}{\theta_S} = 1 + \frac{k_I n_I (v_S + v) / v_I}{k_S n_S + (v_S + v) n_0} \quad (20)$$

Классическим примером действия ингибиторов является действие хлорида ртути на гидролиз тростникового сахара. На рис. 3 приведены некоторые результаты Эйлера и Сванберга [4] для раствора инвертазы — сахара, содержащего $1,70 \cdot 10^{20}$ молекул сахара в 1 см^3 . Ими обнаружено, что незначи-

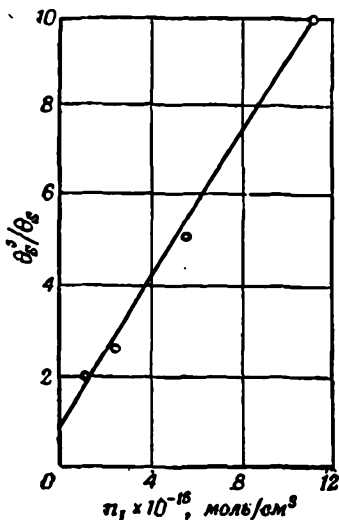


Рис. 3. Ингибирующее действие хлорида ртути на скорость реакции сахара — сахара.

тельные концентрации иона ртути оказывают резко выраженное влияние на скорость гидролиза. Детальный анализ всех данных показывает, что константа равновесия реакции образования комплекса энзим — ингибитор приблизительно в 10^5 раз больше константы равновесия реакции образования комплекса энзим — сахар и что ΔH для первого процесса составляет -8500 кал/моль .

Энзимы в присутствии продуктов реакции часто можно сильно нагреть без потери каталитической активности, хотя такое же нагревание в отсутствие этих веществ ведет к дезактивации или уменьшению активности. Это защитное действие находит естественное объяснение в рамках адсорбционной теории. Торможение реакции образующимися продуктами неизбежно, если они адсорбируются сильнее исходных веществ. Дифференциальное уравнение скорости реакции получается при замене в уравнении (19) члена n_I на n_P , а также при учете того, что n_P пропорционально $n_S^0 - n_S$. Когда, например, одна молекула субстрата дает две молекулы продукта, скорость реакции выражается следующим образом:

$$-\frac{dn_S}{dt} = \left(\frac{\Omega n_0 v}{V} \right) \frac{k_S n_S}{k_S n_S + (v_S + v) n_0 + k_I \left(\frac{v_S + v}{v_I} \right) \cdot 2 (n_S^0 - n_S)} \quad (21)$$

Сильный ингибитор характеризуется низким значением v_I . В этом случае вероятность того, что молекула ингибитора в течение одной секунды покинет свое место, много меньше той же величины для молекулы субстрата независимо от того, разлагается последняя или нет. Если можно с достаточным основанием принять, что k_S и k_I соизмеримы, то могут возникнуть условия, когда достаточно рассмотреть только последний член в знаменателе уравнения (21). Скорость реакции будет тогда равна

$$-\frac{dn_S}{dt} = \left(\frac{\Omega n_0 k_S}{2V k_I} \right) \left(\frac{v_I v}{v_S + v} \right) \left(\frac{n_S}{n_S^0 - n_S} \right) \quad (22)$$

или, если обозначить через a начальную концентрацию субстрата, а через

x его количество, прореагировавшее за время t , то

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{a-x}{x} \right). \quad (23)$$

При этих условиях скорость реакции прямо пропорциональна концентрации непрореагировавшего субстрата и обратно пропорциональна концентрации продуктов реакции. Интегрирование приводит к уравнению

$$kt = a \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) - x, \quad (24)$$

Отсюда в начальной стадии реакции

$$x = (2akt)^{1/2}. \quad (25)$$

Так как значение k пропорционально Ω , а эта величина в свою очередь пропорциональна концентрации энзима, то количество прореагировавшего вещества пропорционально квадратному корню из произведения концентрации энзима на время. Это хорошо известный закон Шутца [30], который неоднократно проверялся Армстронгом, Эйлером, Нортропом, Вальдшмид-Лейтцем, Вильштеттером и другими при расщеплении пептидов и протеинов пепсином, трипепсином и панкреатином, а также при гидролизе углеводов и жиров энзимами. Различное истолкование этого закона дано Аррениусом [31], Ленгмюром [1] и другими [32].

Несколько более общие формы уравнения (21) получаются, если сохранить в знаменателе уравнения (24) также и другие члены. В этом случае дифференциальное уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{b+x}. \quad (26)$$

После интегрирования получим

$$kt = (a+b) \ln \frac{a}{a-x} - x. \quad (27)$$

Здесь в соответствии с постановкой самой задачи значение b мало по сравнению со значением a .

Разложение уравнения (27) в ряд снова приводит к закону Шутца [уравнение (25)].

Можно привести ряд примеров, когда реагирующее вещество газообразно, а вещество, используемое в качестве катализатора, — металл (табл. 3).

Таблица 3

Ингибиторы некоторых каталитических реакций

Реакция	Катализатор	Ингибитор	Литературная ссылка
$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	Pt	O_2	33
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	Pt, Ag, CdO	O_2	34
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	Pt, Fe	H_2	35

Если парциальное давление разлагающегося газа обозначить через p_S , а парциальное давление продуктов каталитического разложения — через p_P , то уравнение (26) примет вид

$$-\frac{dp_S}{dt} = k \frac{p_S}{b+p_P}. \quad (26a)$$

Каталитическое разложение аммиака на металлических поверхностях представляет собой яркий пример специфичности действия катализаторов, так как эта реакция на поверхности вольфрама имеет нулевой порядок и на ее скорость не влияет ни один из продуктов реакции. Нулевой порядок реакции преобладает в интервале давлений от $6 \cdot 10^{-3}$ до 265 мм рт. ст. , а кажущаяся энергия активации составляет 41 ккал/моль [12]. Это означает, что достаточно учитывать только первый член в знаменателе уравнения (21) и что поверхность катализатора всегда покрыта адсорбированными молекулами, а поэтому скорость реакции полностью определяется скоростью, с которой эти молекулы покидают поверхность.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ НАЛИЧИИ ДВУХ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

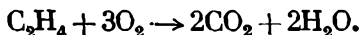
Ленгмюр [1] рассмотрел каталитические реакции между молекулами различных типов на сплошных и диспергированных поверхностях. При стационарных условиях доля общего числа центров, занятых молекулами первого типа, составляет

$$\theta_1 = \frac{k_1 n_1}{k_1 n_1 + (v_1 + v) n_0 + k_2 \left(\frac{v_1 + v}{v_2} \right) n_2} \quad (19)$$

Аналогичное выражение с тем же значением n_0 , но с взаимной заменой индексов 1 и 2 справедливо для доли общего числа центров, занятых молекулами второго типа. Предполагается, что продукты реакции не адсорбируются и что химическое взаимодействие сопровождается десорбцией молекул обоих типов. Теперь можно представить себе несколько различных механизмов процесса. Если скорость реакции зависит от числа столкновений молекул второго типа в растворе или газовой фазе с адсорбированными молекулами первого типа, то она будет пропорциональна $n_2 \theta_1$. Равновероятен механизм с взаимной заменой типов молекул, который приводит к скорости, пропорциональной $n_1 \theta_2$. Если реакция зависит от одновременного присутствия различных молекул на соседних центрах, то скорость окажется пропорциональной $\theta_1 \theta_2$. В этом случае скорость реакции может быть пропорциональной либо произведению концентраций $n_1 n_2$ в объеме, либо пропорциональной n_1 и не зависящей от n_2 , либо, наконец, пропорциональной n_2 и не зависящей от n_1 . Однако есть лишь немного биохимических или физико-химических примеров, которые количественно отвечали бы рассмотренным случаям. Все же первый механизм оказался ценным в разъяснении некоторых этапов органических синтезов, а второй — служит еще одним подтверждением правильности теории Ленгмюра.

Рассмотрим кратко две реакции, ускоряемые металлическим серебром.

При температурах около 550°K окисление этилена протекает с измеримой скоростью по суммарному уравнению



Исследования адсорбции чистых, отдельно взятых реагирующих веществ показали, что адсорбируется только кислород и что степень его адсорбции пропорциональна $p_{\text{O}_2}^{1/2}$. Следовательно, кислород адсорбируется в атомарном состоянии [36]. Дальнейшее сложное течение реакции объяснено Твиггом [36] следующим образом. Молекула C_2H_4 из газовой фазы сталкивается с адсорбированными атомами кислорода и образует окись этилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, которая затем быстро реагирует с кислородом в газовой фазе с образованием конечных продуктов.

Благодаря этому скорость образования окиси этилена пропорциональна доле поверхности, занятой атомами кислорода. Разложение окиси этилена

протекает по реакции первого порядка. Одновременно происходит реакция между газообразным C_2H_4 и двумя соседними адсорбированными атомами кислорода.

Второй пример — реакция между водородом и кислородом $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ на поверхности серебра. Используя метод струи при температуре около $400^\circ K$, Бентон и Эльгин [37] нашли, что скорость изменения общего давления передается уравнением

$$-\frac{dp}{dt} = k \frac{P_{H_2}^{0,63}}{1 + bP_{H_2O}} \quad (28)$$

Второй член в знаменателе показывает, что вода действует как ингибитор. Применяя статистический метод, Гинпельвуд, Мелвин-Хьюз и Рольф [38] нашли, что при температуре около $950^\circ K$ скорость реакции равна

$$-\frac{dp}{dt} = kP_{O_2} \quad (29)$$

Таким образом, при более высокой температуре в пределах изученной не очень широкой области давлений скорость реакции не зависит от концентрации водорода и механизм реакции кажется более простым, чем при низкой температуре. В этих опытах использовался цилиндрический серебряный сосуд с внутренним радиусом 2,5 см и высотой 10 см. Таким образом, отношение Ω/V , поверхности к объему, равнялось единице. Константа скорости в уравнении (29) соответствует эмпирическому выражению

$$k (\text{сек}^{-1}) = 7,5 \cdot 10^8 e^{-50\,000/RT} \quad (30)$$

Если бы скорость реакции определялась числом активных столкновений молекул кислорода с поверхностью, полностью занятой атомами водорода, то из уравнения (17) можно было бы получить

$$k = -\frac{1}{P_{O_2}} \frac{dp}{dt} = \frac{\Omega}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m_{O_2}} \right)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (31)$$

Если принять, что в этом уравнении E тождественно кажущейся энергии активации E_A , то скорость реакции будет в $3,8 \cdot 10^4$ раз больше. Это различие можно объяснить распределением энергии между двумя или тремя парами квадратичных членов. Поэтому возможно, что при высоких температурах скорость образования воды из элементов на поверхности металлического серебра определяется числом активных столкновений молекул кислорода из газовой фазы с атомами водорода, занимающими соседние центры на поверхности. С другой стороны, металлическая поверхность может быть только частично занята молекулами кислорода, и, согласно уравнению (13), скорость реакции будет определяться скоростью десорбции этих молекул*.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ КРИСТАЛЛОВ

До сих пор рассматривались поверхности энзимов, дисперсных неорганических катализаторов и металлических нитей или цилиндров. Подобно истинным катализаторам, эти поверхности не разрушались под действием ускоряемых ими химических реакций. Рассмотрим теперь кинетику химических реакций между растворенными веществами и кристаллическими поверхностями. Эти реакции имеют большое значение в геологии и металлургии [40].

* Другие примеры рассматриваются в специальной литературе [39].

Известно, что при растворении кальцита в соляной кислоте скорость выделения CO_2 пропорциональна площади поверхности твердого вещества и концентрации ионов водорода, а эквивалентные растворы сильных кислот оказывают одинаковое действие. Шпринг [41] работал с параллелепипедами из каррарского мрамора, все грани которых, за исключением одной, покрывались воском. Не покрытая воском грань подвергалась воздействию непрерывно перемешивающегося 5%-ного водного раствора соляной кислоты. С поверхности грани размером $16 \times 19 \text{ мм}^2$ при 35°C углекислый газ выделялся со скоростью 25 см^3 за 45 сек . Это соответствует выделению $4,38 \cdot 10^{18}$ молекул в секунду с единицы площади поверхности кристалла. Стадией, определяющей скорость реакции, по-видимому, является удаление карбонат-иона с кристалла по уравнению $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, так как известно, что другие процессы, включая реакцию $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, протекают быстро. Отсюда следует, что скорость образования молекул CO_2 равна скорости убыли ионов водорода. Из констант скорости реакции первого порядка, измеренных при 15 и 35°C , следует, что $E_A = 6300 \text{ кал/моль}$, а из констант для 35 и 55°C $E_A = 6400 \text{ кал/моль}$. Для всего интервала в 20° кажущуюся энергию активации можно принять равной 6350 кал с отклонениями в 50 кал . В работе Шпринга не указан общий объем использованного раствора, но можно предполагать, что он составлял по крайней мере 12 см^3 . Согласно более поздней работе [42], $E_A = 5820 \pm 770 \text{ кал/моль}$. Для объяснения этих данных предположим, что каждый ион водорода, обладающий энергией E или более, попадая на поверхность мрамора, реагирует с ней. Тогда скорость исчезновения ионов водорода составит

$$-\frac{dN_S}{dt} = \Omega n_S u e^{-E/kT}, \quad (32)$$

где Ω — площадь, подвергающаяся воздействию, n_S — концентрация ионов водорода, u — средняя скорость, с которой ионы попадают на поверхность при стационарном состоянии. Если уменьшение концентрации ионов водорода происходит мгновенно и равномерно во всем объеме раствора, то $-dN_S/dt$ можно заменить через $-V(dn_S/dt)$ и получить следующее выражение для константы скорости реакции первого порядка:

$$k_1 = -\frac{1}{n_S} \left(\frac{dn_S}{dt} \right) = \frac{\Omega}{V} u e^{-E/kT}, \quad (33)$$

где V — объем раствора. При подстановке в эту формулу данных Шпринга предэкспоненциальный член оказывается равным 515 сек^{-1} . Так как $\Omega = 3,04 \text{ см}^2$, а V по крайней мере 12 см^3 , экспериментальное значение u будет превышать $2,03 \cdot 10^8 \text{ см/сек}$. Чтобы решить, будет ли скорость реакции определяться активными столкновениями растворенного вещества с поверхностью или же, как впервые предположил Нернст [43], она определяется диффузией, необходимо найти абсолютные значения E и u . Согласно теории Нернста, константа скорости реакции первого порядка определяется коэффициентом диффузии D и толщиной диффузионного слоя δ

$$k_1 = D\Omega/V\delta. \quad (34)$$

Это уравнение неоднократно подвергалось обсуждению [44], критике [45] и видоизменению [46]. Прежде чем излагать вопрос о его применимости, рассмотрим некоторые другие экспериментальные данные.

Была изучена [47] скорость реакции между металлами и водными растворами галогенов. Важнейшие результаты этих работ состоят в том, что такие металлы, как медь, серебро, цинк, кадмий и ртуть, при сравнимых условиях реагируют приблизительно с одинаковой скоростью и что бром реагирует

с данным металлом быстрее, чем иод. Кроме того, найдено, что константа скорости реакции первого порядка, соответствующая исчезновению галогена из водного раствора, при данной температуре прямо пропорциональна площади поверхности металла Ω и обратно пропорциональна объему раствора V . Некоторые данные Наме [47] приведены во втором столбце табл. 4. Они относятся к растворам, содержащим первоначально в 1 л 0,5 г-моль KJ , 0,01 г-моль H_2SO_4 и 0,02 г-моль иода. При этих условиях галоген находился почти исключительно в виде J_3^- . Металл брался в виде круглого диска с поверхностью в 23 см^2 , который вращался со скоростью 200 об/мин. Кинетику реакции между относительно разбавленными растворами J_3^- и медью [48] можно суммарно описать следующим уравнением:

$$k_1 = 261 (\Omega/V) e^{-6500/RT}. \quad (35)$$

Биркэмшоу и Эверделл [48] работали с прямоугольной металлической пластинкой, имевшей общую поверхность, равную 36 см^2 , в растворе с начальным объемом 300 см^3 . Они нашли, что кажущаяся энергия активации в более концентрированных растворах снижается до 5760 кал и подтвердили, что поверхностная концентрация адсорбированных ионов J_3^- зависит от объемной концентрации, как это и следует из уравнения (18). Скорость реакции не зависит от образующейся пленки иодистой меди, хотя для неводных растворов иода такая зависимость наблюдается.

Из данных по этим трем гетерогенным реакциям ясно, что по крайней мере для двух из них скорости пропорциональны коэффициенту диффузии, но остается неизвестным, так ли прост коэффициент пропорциональности, как это следует из уравнения (18). Объединяя уравнение Нернста с законом Стокса — Эйнштейна, находим, что

$$k_1 = \frac{\Omega}{V} \frac{1}{\delta} \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (36)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, а r — радиус молекул растворенного вещества. Если скорость определяется диффузией, то произведение $(k_1V/\Omega)(\eta/T)$ должно сохраняться постоянным. Последний столбец табл. 4 показывает, насколько это заключение правильно для реакции между кадмием и водным раствором иода. При постоянных температуре, поверхности и объеме k_1 должно было бы изменяться как $1/\eta$. Кинг и Лин [42] получили подобную зависимость при изучении реакции карбоната с кислотой. Для повышения вязкости раствора в пять раз по сравнению с водой они использовали добавки сахара. Полученные результаты подтверждают диффузионную теорию. Подтверждением этой теории служит также и то, что различные металлы взаимодействуют с кислотами с одинаковой скоростью. С другой стороны, трудно объяснить, почему δ , равная по данным табл. 4 $1,68 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, должна иметь такую большую величину и почему она остается постоянной в течение всей реакции. Кроме того, если диффузия полностью определяет скорость химического превращения, то кальцит и исландский шпат должны выделять CO_2 с одинаковой скоростью при сравнимых условиях, а это не соответствует

Таблица 4

Кинетика взаимодействия металлического кадмия и иода в водном растворе

$t, ^\circ C$	$(k_1V/\Omega) \times 10^3, \text{ см/сек}$	$\eta \times 10^3, \text{ г/см} \cdot \text{сек}$	$(k_1V/\Omega) (\eta/T) \times 10^3, \text{ г/сек}^2 \cdot \text{град}$
0	2,70	17,89	1,76
15	4,25	11,41	1,68
25	5,52	8,94	1,66
35	6,91	7,21	1,62
45	8,57	6,02	1,62
55	10,35	5,10	1,61
65	12,26	4,38	1,59

опытным данным [41]. Различные скорости выделения газа найдены также для различных граней одного и того же кристалла. Эти факты не могут быть объяснены на основании представлений диффузионной теории Нернста. Величины кажущейся энергии активации также имеют значение для подтверждения диффузионной теории, так как они близки друг к другу в случае различных реакций, но тем не менее они явно выше энергии активации диффузии растворенного вещества и в некоторой степени зависят от концентрации субстрата. Очевидно, для объяснения этих фактов необходимо воспользоваться идеями Ленгмюра, и это легко сделать. Зависимость между скоростью реакции и концентрацией субстрата наиболее проста в области слабых заполнений.

Уравнение (10) тогда примет вид

$$-\frac{dn_S}{dt} = \frac{\Omega}{V} \left(\frac{v}{v+v_S} \right) un_S, \quad (10a)$$

где u заменяет k_S . Очевидно, что константа скорости реакции первого порядка будет равна

$$k_1 = \frac{\Omega}{V} \left(\frac{v}{v+v_S} \right) u.$$

Теперь вместо u можно подставить выражение $(kT/2\pi m_S)^{1/2} \exp(-E/RT)$. Отсюда следует, что энергия, необходимая для того, чтобы молекулы достигли поверхности, зависит преимущественно от растворителя. Можно, как это предполагал Нернст, заменить u через D/δ . В этом случае скорость реакции должна определяться диффузией, но она может быть значительно меньше скорости, с которой молекулы при диффузии попадают на поверхность. Иначе говоря, v/v_S мало. Оценка этого отношения для реакций металлов с ионами J_3^- в воде [49] дает величину, равную 10^{-7} . Таким образом, ионы J_3^- с большей вероятностью десорбируются с поверхности металла без изменения, чем реагируют с ней. В этом варианте теории устраняется трудность, связанная с допущением невероятно больших толщин диффузионного слоя и дается объяснение различия скоростями реакций на двух гранях кристалла одного и того же твердого тела. Наконец, надо указать, что поскольку в большинстве этих реакций в качестве растворителя используется вода, а на поверхности образуются одни и исчезают другие ионы с различными координационными числами, то изменяется количество несвязанной воды. Таким образом, диффузия воды к поверхности может стать определяющим фактором скорости реакции, а, как известно, энергия активации диффузии для воды [50] составляет около 5300 кал/моль, что близко к наблюдаемой на опыте энергии активации реакции.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ — ЖИДКОСТЬ

Для изучения кинетики реакций на границе фаз применялись как метод поверхностных весов Ленгмюра и Адама, так и метод измерения поверхностного потенциала Фрумкина и Райдила, описанные в гл. XIX. При сравнении кинетических данных для реакций между молекулами в растворе и в поверхностном слое обращает на себя внимание поразительное сходство с соответствующими данными кинетики бимолекулярных процессов, когда оба реагирующих вещества находятся в растворе. Это замечание касается многочисленных химических процессов, включающих омыление эфиров, окисление жирных кислот [51], расщепление протеинов [52] и полимеризацию ненасыщенных соединений [53]. Сходство процессов распространяется даже на отдельные детали. Так, например, скорости реакций галогенов с заме-

ценными фенолами в пленке определяются, подобно скоростям этих же реакций в объеме раствора, столкновениями органических молекул с молекулами гипогалогенной кислоты HOX (где X — галоген) или ионом X_2^- , а не столкновениями с молекулами галогена X_2 . Более того, для обеих фаз сохраняется [54] относительная активность в рядах $\text{HOI} > \text{HOBr} > \text{HOCl}$ и $\text{I}_3^- < \text{Br}_3^- < \text{Cl}_3^-$. Однако при сравнении реакции в двух системах наблюдаются интересные различия, которые способствовали решению проблемы о так называемом ориентационном факторе и внесли некоторую ясность в вопрос о роли электростатического влияния [55].

Опыты показывают, что число молекул, реагирующих в одну секунду, пропорционально площади поверхности раздела фаз Ω , поверхностной концентрации n_σ одного из реагирующих веществ и объемной концентрации n второго из них:

$$-\frac{dN}{dt} = k_2 \Omega n_\sigma n. \quad (37)$$

Чтобы скорость превращения можно было измерить на опыте, необходимо, чтобы в растворе было намного больше молекул растворенного вещества по сравнению с пленкой. В таком случае при химической реакции концентрация растворенного реагирующего вещества будет оставаться почти постоянной. Общее число молекул в пленке $N_\sigma = \Omega n_\sigma$, так что

$$-\frac{dn_\sigma}{dt} = k_2 n n_\sigma. \quad (38)$$

Поскольку n фактически не изменяется, то

$$k_1 = -\frac{1}{n_\sigma} \frac{dn_\sigma}{dt} = k_2 n. \quad (39)$$

В общем случае эта пропорциональность уже была установлена. При постоянном поверхностном давлении величина k_1 находится по площади A , приходящейся на одну молекулу:

$$A = A_0 e^{-k_1 t} + A_\infty (1 - e^{-k_1 t}). \quad (40)$$

Если продукты реакции растворимы, то A_∞ равно нулю; и

$$A = A_0 e^{-k_1 t}. \quad (41)$$

В случае опытов, проводимых при постоянной молекулярной площади, k_1 находится из аналогичного выражения для изменения скачка межфазного потенциала со временем [56].

Кинетика реакций между молекулами в поверхностном слое и молекулами в растворе более всего напоминает бимолекулярные реакции в растворах, когда пленки растянуты. Значение k_2 для реакции этилпальмитинового эфира с гидроокисью натрия при 20°C и поверхностном давлении, равном 3 дин/см , составляет $5,87 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Соответствующая величина для реакции в растворе, конечно, неизвестна, так как этот эфир нерастворим, но если бы ее можно было измерить, то она, вероятно, не превысила бы удвоенного значения константы скорости реакции на поверхности. При том же поверхностном давлении кажущаяся энергия активации равна $12\,000 \text{ кал/моль}$, что опять хорошо согласуется с данными для омыления в растворе. Отсюда следует, что отношение P найденной на опыте к рассчитанной величине скорости почти одинаково в этих двух системах. Например, для омыления стеаролактона Фосбиндер и Ридил [51] получили величину $8,2 \cdot 10^{-5}$. Они рассчитывали число столкновений по уравнению, согласно которому оно пропорционально $T^{1/2}$, и использовали поправку на вязкость, равную 0,21

(гл. XXIV). При сжатии пленки кажущаяся энергия активации растет и эффективность активных столкновений с поверхностью приближается к единице (см. табл. 5, составленную по данным Александра и Ридила

Таблица 5

Взаимодействие трилаурина с водными растворами гидроокисей при 20° С

F , дин/см	$A \times 10^{16}$, $\text{см}^2/\text{молекула}$	$k_2 \times 10^8$, $\text{л/моль} \cdot \text{сек}$	E_A , ккал/моль	P
5,4	93,6	3,73	10,0	$1,1 \cdot 10^{-6}$
10,8	83,2	3,94	13,2	$3,1 \cdot 10^{-4}$
16,2	76,7	3,36	16,1	$4,1 \cdot 10^{-2}$

[56]). Значение E_A , полученное экстраполяцией к величине P , равной единице, составляет 17 800 ккал/моль , что находится в хорошем согласии с исправленной величиной ($E_A + B$) для омыления в объемной фазе. Увеличение E_A , без сомнения, частично связано с более сильным электростатическим полем диполей в более конденсированной пленке. Принимая $D=7$, что согласуется со значениями, полученными через измерения поверхностного потенциала, Александр и Ридил вычислили максимальную электростатическую составляющую E_e , связанную с взаимодействием аниона с полем диполей. Она оказалась равной 2800 ккал . Следует также учесть влияние и других факторов, например таких, как погружение в жидкость при сжатии коротких алкильных групп [57].

До сих пор исследованные реакции в пленках не дают доказательства того, что скорость определяется диффузией продуктов реакции от поверхности раздела или реагирующих веществ через слой продуктов реакции. Значения δ , полученные при использовании уравнения Нернста, имеют величину, близкую к толщине слоя Гельмгольца. Вне этого слоя концентрация растворенного вещества может рассматриваться равной концентрации в объеме раствора.

НЕКОТОРЫЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ К ПРОБЛЕМАМ КИНЕТИКИ

В гетерогенных системах, содержащих растворы или газы, иногда необходимо знать, какую роль играют процессы молекулярной диффузии. Запишем в общей форме первый закон Фика в применении к линейной диффузии:

$$\frac{dN}{dt} = -D\Omega \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (1,28)$$

Из рис. 4 можно видеть, что число молекул, входящих в прямоугольную ячейку с левой стороны в течение одной секунды, равно $-D\Omega (dn/dx)$, где D — коэффициент диффузии, Ω — площадь сечения, через которую движутся молекулы, и dn/dx — градиент

концентрации на расстоянии x от начала координат. Если коэффициент диффузии D имеет постоянное значение, то число молекул, покидающих

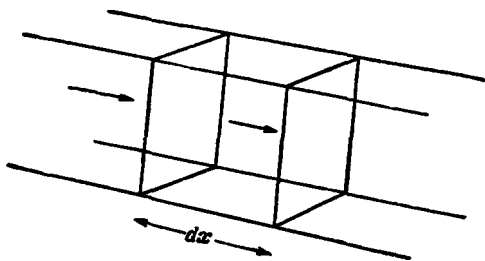


Рис. 4. Линейная диффузия.

ячейку за одну секунду через правую стенку, составляет $-D\Omega\left[\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)dx\right]$. Разность равна скорости накопления молекул в ячейке. Она, очевидно, равна $D\Omega\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\right)dx$. Но объем ячейки составляет Ωdx . Отсюда скорость изменения концентрации

$$\frac{dn}{dt} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\right). \quad (42)$$

Это уравнение выражает общий закон линейной диффузии. Он используется во многих случаях, включая проблемы теплопроводности в твердых телах и диффузии электролитов в воде.

1. Диффузия реагирующего вещества к плоской поверхности

Найдем сначала решение уравнения (42) для случая, когда благодаря какому-то механизму, рассматривать который здесь нет необходимости, скорость уменьшения концентрации всюду постоянна и равна

$$-(dn/dt) = k_0. \quad (43)$$

Общее решение имеет вид

$$n = -\frac{k_0}{2D}x^2 + C_1x + C_0, \quad (44)$$

где C_1 и C_0 — постоянные, которые находятся из граничных условий. Во-первых, рассмотрим систему, в которой

$$n = 0 \quad \text{при } x = 0$$

и

$$dn/dx = 0 \quad \text{при } x = L.$$

Первое условие дает $C_0 = 0$, а из второго следует, что $C_1 = (k_0/D)L$. Отсюда

$$n = -\frac{k_0}{2D}x^2 + \frac{k_0L}{D}x. \quad (45)$$

Это выражение является решением задачи о линейной диффузии, когда скорость изменения концентрации всюду постоянна, концентрация в начале координат всегда равна нулю и, наконец, концентрация на расстоянии L от начала координат постоянна. В такой системе средняя концентрация равна

$$n_{\text{ср}} = \int_0^L n dx / \int_0^L dx = \frac{k_0L^2}{3D}. \quad (46)$$

Так как скорость изменения концентрации равна $-\frac{dn}{dt} = k_0$, то константа скорости первого порядка примет вид

$$k_1 = \frac{1}{n_{\text{ср}}} \frac{dn}{dt} = \frac{3D}{L^2}. \quad (47)$$

Если плоская поверхность подвергается воздействию растворенного вещества по этому механизму, то константа первого порядка, определяющая скорость исчезновения субстрата, должна быть прямо пропорциональной коэффициенту диффузии и обратно пропорциональной квадрату расстояния от границы раствора до поверхности твердого вещества. Величина k_1 не должна зависеть от площади поверхности, на которой происходит реакция.

Большой интерес представляет собой решение того же уравнения для случая, когда производная $\partial n/\partial x$ постоянна во всей области. Производная $\partial^2 n/\partial x^2$ теперь равна нулю, и, согласно уравнению (28) гл. I, скорость, с которой молекулы пересекают поверхность Ω в положительном направлении, составит

$$\frac{dN}{dt} = -D\Omega \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (48)$$

Если молекулы, достигающие плоскости $x=0$, мгновенно разлагаются, то скорость изменения числа молекул будет равна

$$-\frac{dN_S}{dt} = D\Omega \frac{n_S}{x}, \quad (49)$$

где n_S — концентрация на расстоянии x от плоскости $x=0$. Это уравнение Нернста [уравнение (43)]. Теперь предположим, что продукт химической реакции между веществом и поверхностным слоем не растворяется в жидкости, а отлагается на первоначально чистой поверхности в виде кристаллической пленки толщиной x с постоянной концентрацией $n_{\text{крист}}$. Тогда при постоянстве площади поверхности $-dN_S = n_{\text{крист}} dV = n_{\text{крист}} \Omega dx$, так что

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{n_S}{n_{\text{крист}}} \right) \frac{D}{x}. \quad (50)$$

Скорость изменения толщины пленки в данный момент времени прямо пропорциональна концентрации субстрата и обратно пропорциональна толщине пленки в этот момент. Это закон Таммана, если его эмпирическую константу k отождествить с $D/n_{\text{крист}}$. После интегрирования этого уравнения получим:

$$x^2 = 2(n_S/n_{\text{крист}})Dt. \quad (51)$$

Аналогия с законом Шутца [уравнение (25)] не нуждается в пояснении. Уравнение (51) было тщательно проверено Эвансом и Баннистером [58] на реакции взаимодействия металлического серебра с раствором иода в хлороформе $2\text{Ag}(\text{крист.}) + \text{I}_2$ (в CHCl_3) $\rightarrow 2\text{AgI}$ (крист.). Продукт реакции нерастворим, а растворитель не проникает в пленку AgI , толщина которой, как было установлено весовым, электрометрическим и оптическим методами, изменяется от 200 до 6000 Å. Эванс и Баннистер нашли, что стадией, определяющей скорость реакции, является диффузия молекул иода через кристаллы иодистого серебра.

2. Диффузия реагирующего вещества к цилиндрической поверхности

Пусть R — расстояние от главной оси цилиндра (в плоскости, параллельной его основанию). Первый закон Фика запишется теперь в виде $dN/dt = -D\Omega(\partial n/\partial R)$. Поступая с аргументом этого выражения так же, как и в предыдущем разделе, и рассчитывая скорость увеличения числа молекул в пространстве между двумя концентрическими цилиндрами с радиусами R и $R+dR$, получим для скорости изменения концентрации за счет диффузии выражение $dn/dt = D(\partial^2 n/\partial R^2)$. Хотя это соотношение математически не строго, но для рассматриваемых задач оно оказывается достаточным. Решение уравнения имеет вид

$$n = \frac{1}{2D} \left(\frac{dn}{dt} \right) R^2 + C_1 R + C_0. \quad (52)$$

Это уравнение аналогично уравнению (44). Теперь примем граничные условия:

$$n = 0 \quad \text{при } R = r$$

и

$$\partial n / \partial R = 0 \quad \text{при } R = 0,$$
(53)

где r — радиус цилиндра. Физический смысл первого условия заключается в том, что для любого момента времени концентрация молекул у стенок равна нулю, т. е. каждое столкновение со стенкой ведет к исчезновению молекулы. Второе условие говорит о том, что концентрация в центре цилиндра максимальна. Таким образом, найдем

$$n = \frac{1}{2D} \left(\frac{dn}{dt} \right) (R^2 - r^2). \quad (54)$$

Зависимость n от R совпадает по форме с зависимостью скорости течения жидкости в цилиндрической колонне от радиуса колонны (рис. 6 гл. XVI). Средняя концентрация молекул оказывается равной

$$n_{\text{ср}} = \int_0^r n dR / \int_0^r dR = \frac{1}{3D} \left(\frac{dn}{dt} \right) r^2 = - \frac{1}{12D} \left(\frac{dn}{dt} \right) d^2,$$

где d — диаметр цилиндра. Так как средняя концентрация должна быть положительной, то скорость изменения концентрации

$$\frac{dn}{dt} = \frac{12D}{d^2} n_{\text{ср}} \quad (55)$$

везде отрицательна. Это выражение [59] используется при изучении нижних пределов воспламенения в некоторых фотохимических и экзотермических реакциях в газах.

3. Диффузия реагирующего вещества к сферической поверхности

Распространяя закон Фика на диффузию в трехмерном пространстве, получим

$$\frac{dn}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right). \quad (56)$$

При диффузии в сфере представляет интерес только зависимость концентрации от расстояния до начала координат, но не от направления линии, связывающей начало координат с точкой, к которой относится n . Переходя к полярным координатам, можно написать

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 (Rn)}{\partial R^2}, \quad (57)$$

или так как dR/dt равно нулю, то

$$\frac{d(Rn)}{dt} = D \frac{\partial^2 (Rn)}{\partial R^2}. \quad (58)$$

Точное решение этого хорошо известного уравнения можно найти для случая, когда в начальный момент времени n равно n^0 повсюду вне сферы радиуса r и когда в любой последующий момент времени n равно нулю при R , равном или меньшем r .

Решение имеет вид

$$n = n^0 \left[1 - \frac{r}{R} + \frac{2r}{R \sqrt{\pi}} \int_0^{(R-r)/2} e^{-w^2} dw \right]. \quad (59)$$

Скорость переноса молекул к поверхности $R=r$ по закону Фика равна

$$4\pi r^2 D \left(\frac{\partial n}{\partial R} \right)_{R=r} = 4\pi D r n^0 \left[1 + \frac{r}{(\pi D t)^{1/2}} \right]. \quad (60)$$

За исключением начальной стадии, последним членом этого уравнения можно пренебречь. Условия, позволяющие найти точное решение, настолько близки к реально существующим во многих системах, что представляет интерес найти общую форму этого решения, которое имеет вид

$$n(R) = A + \frac{B}{R}. \quad (61)$$

Значения констант интегрирования определяются из конкретных условий.

Из уравнения (60) следует, что число молекул типа А, которые в процессе диффузии достигают в течение одной секунды поверхности сферы с радиусом $r_A + r_B$, равно $4\pi D_A (r_A + r_B) n_A$. Эту величину можно рассматривать как число столкновений в одну секунду всех молекул типа А (радиус r_A) с одной молекулой типа В (радиус r_B). Поэтому общее число столкновений в одну секунду между молекулами обоих типов составит ${}_B Z_A = 4\pi D_A \times (r_A + r_B) n_A n_B$. Если бы расчет был проведен для одной молекулы типа В, то для числа столкновений получилось бы значение ${}_A Z_B = 4\pi D_B \times (r_A + r_B) n_A n_B$. Практически ни D_A , ни D_B не известны, и полное число столкновений обычно берется как среднее из этих двух значений:

$$Z = 2\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) n_A n_B. \quad (62)$$

Используя уравнение Стокса — Эйнштейна, получим [60]

$$Z = \frac{kT (r_A + r_B)^2}{3\eta r_A r_B} n_A n_B \quad (63)$$

или для одинаковых молекул

$$Z = \frac{4kT}{3\eta} n^2. \quad (64)$$

Если при каждом столкновении разлагается одна молекула, то константа скорости реакции второго порядка будет равна

$$k_2 = \frac{4kT}{3\eta}. \quad (65)$$

Впрочем, численный коэффициент в этом выражении нельзя считать точным.

4. Кинетика коагуляции

Как показал Зигмонди [61], при сравнении скорости коагуляции золя золота в воде с величиной, получающейся согласно уравнению (65), коагуляция коллоидных частиц происходит при каждом двойном соударении.

Еще более тщательная проверка была проведена Вигнером и Туорилой [62]. Некоторые из результатов их опытов с тонкими и грубыми зольями золота при комнатной температуре приведены в табл. 6. В эту таблицу включены

также рассчитанные из этих данных (по уравнению $k_2 = 1/\eta_0 t_{1/2}$) константы коагуляции второго порядка. В первую очередь следует заметить, что k_2 имеет величину $6,84 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{частица} \cdot \text{сек}$, которая постоянна в пределах

Таблица 6

Константы коагуляции коллоидных частиц в водном растворе

Коллоид	$r, \text{ \AA}$	n_0 , число частиц в 1 см^3	$t_{1/2}$, (время половинной коагуляции), сек	$k_2 \times 10^{12}$, $\text{см}^3/\text{частица} \cdot \text{сек}$
Золото	970	$3,6 \cdot 10^8$	507	5,48
	—	$6,2 \cdot 10^8$	254	6,35
	320	$1,06 \cdot 10^9$	134	7,04
	312	$2,02 \cdot 10^9$	79	6,27
	53,7	$5,80 \cdot 10^{11}$	0,208	8,29
	36,9	$8,44 \cdot 10^{11}$	0,186	6,36
	29,1	$2,93 \cdot 10^{12}$	0,0424	8,05
	29,1	$4,87 \cdot 10^{12}$	0,0275	7,47
	36,9	$5,91 \cdot 10^{12}$	0,0269	6,29
	Каолин	3040	$8,9 \cdot 10^8$	211

20%, хотя начальная концентрация изменялась в 17 000 раз. Слабые отклонения не закономерны и в общем не превышают отклонений от среднего на $\pm 15\%$ при воспроизведении одного и того же опыта. Даже если эти отклонения считать закономерными, то они указывают лишь на незначительное влияние разбавления, которое много меньше найденного до настоящего времени для бимолекулярных реакций в газовой фазе или в растворах.

Обращает на себя внимание исключительно хорошее соответствие найденной на опыте величины константы скорости с предсказанной по теории Смолуховского. При 20°C вязкость воды равна $1,005 \cdot 10^{-2}$, следовательно, расчетная величина k_2 равна $5,33 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{частица} \cdot \text{сек}$. Опытная константа коагуляции для грубо дисперсного каолина совпадает с теоретической величиной, и это показывает, что k_2 химически неспецифично.

Вязкость воздуха при 20°C в 55 раз меньше вязкости воды. Величина k_2 для коагуляции аэрозолей должна, следовательно, превышать аналогичную величину для водных коллоидов в то же число раз и составлять около $2,93 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{частица} \cdot \text{сек}$. Опытные значения [63] изменяются в пределах от $8 \cdot 10^{-10}$ для дымов, образованных окислами металлов, например MgO и CdO , до $5 \cdot 10^{-10}$ для дымов смол и жирных кислот. Таким образом, согласие между опытом и теорией коагуляции в газообразных системах хуже, чем для растворов. Для объяснения расхождения опытных и теоретических величин были выдвинуты различные гипотезы [64]. Среди них можно отметить допущение статистического распределения размеров частиц, исследованное Смолуховским, а также испарения с поверхности частиц и недостаточность закона Стокса, исследованные Греем и его сотрудниками. Если учесть все эти влияния, объединив их в множитель, приблизительно равный 2, то можно сделать вывод, что теория Смолуховского достаточна для объяснения абсолютной скорости коагуляции всех коллоидных частиц независимо от их размеров и химического состава как в растворе, так и в газообразной фазе. Более того, температурный коэффициент также получается правильным [65].

5. Скорость отрыва молекул от сферической поверхности с последующей диффузией их в неподвижную среду

Рассмотрим изолированную твердую или жидкую сферу, радиус которой r не меньше 10^{-6} см, находящуюся в инертной среде при постоянных температуре и давлении. Молекулы отрываются от поверхности сферы и диффундируют в неподвижную среду бесконечной протяженности. Для определения градиента концентрации воспользуемся уравнением (61) с крайними условиями $n=0$, когда R бесконечно велико, и n равным концентрации насыщенного пара n^0 , когда $R=r$. Тогда $n=n^0(r/R)$ и $\partial n/\partial R = -n^0 r/R^2$. Число молекул, испаряющихся с поверхности сферы в течение одной секунды, согласно уравнению (28) гл. I равно

$$\frac{dN}{dt} = -D \cdot 4\pi r^2 \left(\frac{\partial n}{\partial R} \right)_{R=r} = 4\pi r D n^0$$

Если N_L — число молекул в сфере, то $dN = -dN_L$ и скорость испарения молекул из сферы [66] составит

$$-\frac{dN_L}{dt} = 4\pi r D n^0. \quad (66)$$

Так как вес вещества в сфере $w = mN_L$, то скорость уменьшения веса равна

$$-\frac{dw}{dt} = 4\pi m r D n^0. \quad (67)$$

Этим методом можно измерять коэффициент диффузии. Для йода, диффундирующего в неподвижный воздух, коэффициент диффузии D , найденный по этому методу [67], оказался равным $0,053$ см²/сек.

Если через n_L обозначить число молекул в единице объема твердого тела или жидкости, то $N_L = (4/3)\pi r^3 n_L$, и скорость уменьшения радиуса сферы будет равна

$$-\frac{dr}{dt} = -\frac{dr}{dN_L} \frac{dN_L}{dt} = \frac{D n^0}{r n_L}. \quad (68)$$

Если бы было правильным интегрирование этого выражения до момента исчезновения капли, то

$$\int_0^t dt = -\frac{1}{D} \frac{n_L}{n^0} \int_r^0 r dr,$$

так что время жизни капли было бы равно

$$t = \frac{r^2 n_L}{2D n^0}. \quad (69)$$

В критической точке, где n_L и n^0 равны,

$$t_c = r^2/2D. \quad (70)$$

Однако, согласно теории Эйнштейна — Смолуховского, средняя величина квадрата смещения за время t равна $\bar{x}^2 = 2Dt$. Поэтому время жизни капли при критической температуре равно времени, необходимому для линейного перемещения капли на расстояние, равное ее радиусу. Примерно тот же вывод следует из уравнения (98) гл. II. Если учесть, что концентрация пара над искривленной поверхностью больше n^0 , то время жизни капли несколько сокращается и становится равным

$$t = \frac{r^2 n_L}{2D n^0} \left(1 - \frac{4\gamma}{n_L r k T} \right). \quad (71)$$

Однако при критических условиях это выражение не применимо, так как в этом случае поверхностное натяжение γ равно нулю.

Так как поверхность сферы $\Omega = 4\pi r^2$, то

$$-\frac{d\Omega}{dt} = -\frac{d\Omega}{dr} \frac{dr}{dt} = 8\pi D (n^0/n_L),$$

или

$$\Omega_t = \Omega_0 - 8\pi D (n^0/n_L) t. \quad (72)$$

Это линейное соотношение между величиной поверхности сферы и временем ее жизни в ряде случаев подтверждено [68]. Была также исследована кинетика испарения с мелких капель [69] и с плоских поверхностей [70].

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим кристалл в контакте с жидкостью, в которой он может растворяться. Если n_0 — число молекул на единице поверхности кристалла, а ν — вероятность того, что молекула в течение одной секунды перейдет в жидкость, то число молекул, покидающих поверхность Ω за 1 сек, составит

$$\frac{dN}{dt} = n_0 \Omega \nu - k_S n \Omega, \quad (73)$$

где $k_S n \Omega$ — скорость, с которой молекулы осаждаются на поверхности из раствора с концентрацией n . При равновесии $\frac{dN}{dt} = 0$ и, следовательно, растворимость твердого вещества окажется равной

$$n_{\text{насыщ.}} = n_0 \nu / k_S. \quad (74)$$

Простейшими кинетическими выражениями, которыми можно заменить ν и k_S , являются соответственно $(kT/h) \exp(-E_1/kT)$ и $(kT/2\pi m)^{1/2} \exp(-E_2/kT)$. Если они правильны, то растворимость твердого вещества составит

$$n_{\text{насыщ.}} = \frac{(2\pi m kT)^{1/2} n_0}{h} e^{-(E_1 - E_2)/kT}. \quad (75)$$

Растворимость бензойной кислоты в воде при 298,16° К равна $1,44 \cdot 10^{19}$ молекула/см³.

При использовании приемлемого значения n_0 рассчитанная по зависимости растворимости от температуры теплота растворения согласуется с экспериментальными данными, которые заключены в пределах 4870—6690 кал/моль [71]. Вообще, конечно, уравнение (75) слишком упрощенно. Если исключить $n_0 \nu$ из уравнений (73) и (74), то скорость растворения становится равной $dN/dt = k_S \Omega (n_{\text{насыщ.}} - n)$, или так как $dN = V dn$, то

$$\frac{dn}{dt} = k_S \frac{\Omega}{V} (n_{\text{насыщ.}} - n). \quad (76)$$

Скорость растворения пропорциональна величине поверхности и разности концентраций насыщенного и исследуемого растворов; это подтверждено экспериментально для твердых тел [72], газов [73] и стекловидных тел [74].

Согласно Нернсту [43], скорость растворения определяется процессом диффузии, так что k_S в уравнении (76) можно заменить через D/δ :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D\Omega}{\delta V} (n_{\text{насыщ.}} - n). \quad (77)$$

В таком случае энергия активации растворения должна быть одинаковой в данном растворителе для всех растворяемых веществ. Можно привести

несколько примеров для водных растворов, когда этот вывод оказался правильным.

Из сложных процессов кристаллизации жидкостей рассмотрим лишь один пример. Скорость кристаллизации переохлажденной до 264°K воды затормаживается в присутствии растворенных веществ симбатно со степенью их гидратации [75].

Со скоростями кристаллизации жидкостей и плавления твердых веществ близко связаны скорости химических реакций, протекающих на поверхностях. За последние годы эти реакции исследованы разнообразными новыми методами, и при этом были получены интересные результаты [76].

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ [77]

В общей теории активации утверждается, что химическое превращение могут претерпевать только молекулы, находящиеся в особом состоянии, но ничего не говорится о путях, по которым обычная молекула может перейти в это состояние.

Как было показано выше, при термических реакциях молекулы активируются за счет перераспределения энергии при столкновениях. В фотохимических реакциях молекулы получают необходимую энергию при поглощении радиации от внешнего источника. Закон фотохимической эквивалентности Штарка — Эйнштейна гласит: в фоточувствительной системе, находящейся под воздействием излучения с частотой ν , на каждый поглощенный квант энергии $h\nu$ приходится одна активированная молекула. В такой простой форме этот закон выполняется редко, но имеются доказательства, что он применим к первичным процессам в большинстве фотохимических реакций.

Следовательно, скорость первичного процесса, а в некоторых случаях и скорость всего химического превращения определяются скоростью поглощения света. Сложность общего течения фотохимического превращения зависит от характера последующей «темновой» реакции. Следовательно, в изучении фотохимических реакций кинетика не занимает особого положения, а сводится лишь к определению квантовых выходов. Последний определяется так:

$$\gamma = \frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Число поглощенных молекулами квантов}} \quad (78)$$

Боденштейн в 1913 г. нашел, что γ изменяется от 10^{-3} для обесцвечивания некоторых красок до 10^6 для реакций между хлором и водородом или бромом и толуолом. Прежде чем рассматривать типичные фотохимические реакции, необходимо остановиться на законах поглощения света.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ

Интенсивность освещения какой-либо поверхности определяется как количество световой энергии, попадающей на единицу площади этой поверхности в одну секунду. Таким образом, для монохроматического света с частотой ν интенсивность в параллельном пучке равна $I = c n_{\nu} h\nu$, где c — скорость света, а n_{ν} — число фотонов в 1 см^3 . Можно вывести два основных закона поглощения света, рассматривая акт поглощения как результат столкновения между фотоном и поглощающим свет атомом или молекулой. Пусть параллельный пучок света с интенсивностью I падает по нормали на единицу площади какой-либо плоскости в газе или в растворе, в которых содержится в 1 см^3 n молекул, способных поглотить излучение. Растворитель будем считать оптически прозрачным. Число столкновений фотонов с молекулами в одну секунду в слое толщиной dx составит $n_{\nu} c n r^2 n dx$, где r — радиус моле-

кулы, а $\pi r^2 n dx$ — общая площадь $n dx$ молекул в поглощающем слое. Если вероятность поглощения фотона молекулой обозначить через β , то снижение интенсивности света будет равно

$$-dI = \beta n_\nu chv \pi r^2 n dx = \beta \pi r^2 I n dx.$$

Интегрируя и обозначая через I_0 интенсивность при $x = 0$, получим

$$I : I_0 = e^{-\alpha n x}, \quad (79)$$

где

$$\alpha = \beta \pi r^2. \quad (80)$$

Таким образом, интенсивность света уменьшается экспоненциально как с концентрацией (закон Бера), так и с глубиной проникновения (закон Ламберта). Коэффициент поглощения α оказывается характерной для данной среды константой и имеет размерность площади. Кажущиеся отклонения от этих законов указывают на недостаточный учет таких явлений, как взаимное экранирующее действие молекул или неполная прозрачность растворителя для используемого света.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО АТОМА ПО НАЙДЕННОМУ НА ОПЫТЕ КОЭФФИЦИЕНТУ ПОГЛОЩЕНИЯ

Эйнштейн исследовал механизм поглощения более детально, разделив общий эффект на следующие три процесса:

$A_i + h\nu \rightarrow A_j$; k_{ij} — поглощение монохроматического света;

$A_j + h\nu \rightarrow A_i + 2h\nu$; k_{ji} — излучение монохроматического света при взаимодействии с электромагнитным полем;

$A_j \rightarrow A_i + h\nu$; k_1 — спонтанное излучение.

Таким образом, общая скорость поглощения фотонов (в 1 см^3) равна

$$-dn_\nu/dt = k_{ij}n_in_\nu - k_{ji}n_jn_\nu - k_1n_j, \quad (81)$$

где k_{ij} и k_{ji} — константы скорости процесса второго порядка, k_1 — константа скорости первого порядка, n_ν — концентрация фотонов, n_i — концентрация молекул в основном состоянии (i) и n_j — концентрация молекул в возбужденном состоянии (j). Когда поглощающая система находится в термическом и фотохимическом равновесии с поглощаемым излучением, суммарная скорость поглощения равна нулю и, согласно закону Больцмана, отношение концентраций поглощающих атомов в состояниях i и j равно

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(e_i - e_j)/kT} = \frac{g_i}{g_j} e^{h\nu/kT}.$$

Отсюда следует, что равновесная концентрация фотонов равна

$$n_\nu = \frac{k_1}{k_{ji} \left(\frac{k_{ij} g_i}{k_{j1} g_j} e^{h\nu/kT} - 1 \right)}. \quad (82)$$

Умножая это выражение на $h\nu$, получим плотность гомогенной радиации при равновесных условиях. Увеличение плотности радиационной энергии при переходе из области, где поглощается свет с частотой ν , в соседнюю область, где поглощается свет с частотой $\nu + d\nu$, получается умножением n_ν на $h d\nu$. Но окончательное выражение $E_\nu d\nu$ получается из уравнения (7)

гл. III, где E_ν задается законом Планка [уравнение (20) гл. III]. Отсюда следует, что

$$\frac{k_{ij} g_i}{k_{ji} g_j} = 1 \quad (83)$$

и

$$\frac{k_1}{k_{ji}} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}. \quad (84)$$

Эти два уравнения связывают друг с другом три коэффициента Эйнштейна, поэтому достаточно определить любой из них.

Подобные соображения приложимы к системам, находящимся в термическом и фотохимическом равновесиях. В обычных опытах по поглощению света системы далеки от равновесного состояния. Суммарная скорость поглощения фотонов по-прежнему задается уравнением (81), но она уже не равна нулю. Более того, испускание фотонов благодаря спонтанным процессам одинаково мало и одинаково вероятно как в направлении пучка света, так и в противоположном направлении, поэтому влиянием этого процесса на скорость поглощения можно пренебречь. Тогда эффективная скорость поглощения фотонов в единице объема будет равна

$$-dn_\nu/dt = k_{ij}n_i n_\nu - k_{ji}n_j n_\nu. \quad (85)$$

Скорость изменения энергии излучения в единице объема получим, умножив это уравнение на $h\nu$:

$$h\nu k_{ij}n_i n_\nu \left(1 - \frac{k_{ji}n_j}{k_{ij}n_i}\right) = h\nu k_{ij}n_i n_\nu (1 - e^{-h\nu/kT}).$$

Количество энергии, поглощаемой в одну секунду молекулами или атомами в слое толщиной dx , будет в dx раз больше. Оно соответствует уменьшению интенсивности, поэтому

$$-dI = h\nu k_{ij}n_i n_\nu (1 - e^{-h\nu/kT}) dx.$$

Но интенсивность излучения $I = h\nu n_\nu c$. Следовательно,

$$-d \ln I = (k_{ij}/c)(1 - e^{-h\nu/kT}) n_i dx.$$

Так как концентрация возбужденных молекул или атомов в общем случае мала, то можно пренебречь различием между n_i и общей концентрацией n . Отношение кванта энергии $h\nu$ к kT при обычных экспериментальных условиях велико, и, значит, можно пренебречь экспоненциальным членом, поскольку он значительно меньше единицы. Таким образом, коэффициент поглощения равен

$$\alpha = k_{ij}/c \quad (86)$$

или, используя уравнение (84),

$$\alpha = k_1 \frac{g_j}{g_i} \frac{c^2}{8\pi\nu^3}. \quad (87)$$

Отношение величин g для атомов или молекул в состояниях i и j известно из спектроскопических данных. Таким образом, k_1 — константу скорости процесса первого порядка, определяющую спонтанный переход состояний $j \rightarrow i$, можно найти из опытных значений коэффициента поглощения. Обратная k_1 величина представляет собой среднее время жизни τ атома или молекулы в возбужденном состоянии. Некоторые опытные данные [78] приведены в табл. 7. Более точное рассмотрение ширины узкой полосы поглощения, называемой часто линией, проведено Мильном, Толменом и другими [78].

Здесь нет необходимости подробнее останавливаться на этом, так как далее будет показано, что для определения средней продолжительности жизни разработан более простой и непосредственный метод.

Таблица 7

Среднее время жизни некоторых электронновозбужденных атомов

Атом	Переход	Длина волны поглощаемого излучения, Å	$1/k_1 = \tau$, сек
He	1^1S_0 2^1P_1	584	$4,4 \cdot 10^{-10}$
H	$1^2S_{1/2}$ 2^2P	1216	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Li	$2^2S_{1/2}$ 2^2P	6708	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Na	$3^2S_{1/2}$ 3^2P	5896	$1,6 \cdot 10^{-8}$
K	$4^2S_{1/2}$ 4^2P	7699	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Gs	$6^2S_{1/2}$ $6^2P_{1/2}$	8944	$3,8 \cdot 10^{-8}$
Cs	$6^2S_{1/2}$ $6^2P_{3/2}$	8521	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Mg	3^1S_0 3^3P_1	4571	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Zn	4^1S_0 4^3P_1	3076	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Cd	5^1S_0 5^3P_1	3261	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Cd	5^1S_0 5^1P_1	2288	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Hg	6^1S_0 6^3P_1	2537	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Hg	6^1S_0 6^1P_1	1849	$1,3 \cdot 10^{-9}$

НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

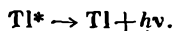
Упругие столкновения — это столкновения, при которых общая кинетическая энергия остается неизменной. Неупругие столкновения первого рода — это такие столкновения, при которых некоторая часть кинетической энергии сталкивающихся молекул превращается во внутреннюю энергию — электронную, колебательную или вращательную — одной или обеих сталкивающихся молекул. К этой категории относятся активизирующие столкновения термических реакций, а также столкновения между электронами и атомами в основных состояниях. В последнем случае неупругие столкновения приводят к электронному возбуждению атомов. Клейн и Розеланд [79] доказали, что если кинетическая энергия свободного электрона может превращаться при столкновении с атомом во внутреннюю энергию, то, согласно принципу микроскопической обратимости, должен иметь место и обратный процесс, т. е. электронновозбужденный атом может при столкновении с другой частицей превратить часть своей внутренней энергии в кинетическую энергию. Такие столкновения названы неупругими столкновениями второго рода. Условия, определяющие превращение при столкновении одного вида энергии в другой, хотя их и трудно сформулировать теоретически, достаточно выяснены, особенно для превращения кинетической энергии в колебательную [80]. Этот вопрос исследовался также и экспериментально [81]. Здесь будут рассмотрены главным образом некоторые химические последствия неупругих ударов второго рода.

Рассмотрим возбужденный атом ртути в состоянии 6^3P_1 . Из табл. 7 видно, что его энергия в этом состоянии на 112,07 ккал/г-атом выше, чем в нормальном состоянии. Что случится со всей этой энергией, когда возбужденный атом столкнется с другим атомом или молекулой? Атом имеет достаточную энергию для осуществления различных процессов, особенно при

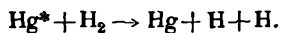
условиях, благоприятных для превращения его внутренней энергии. Энергия возбуждения атома таллия меньше, чем атома ртути. Поэтому при столкновении с возбужденными атомами ртути возможен переход нормальных атомов таллия в электронновозбужденные состояния:



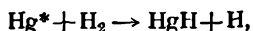
Эта реакция, естественно, должна сопровождаться испусканием света, характерного для спектра таллия:



Карио и Франк [82] показали, что такие превращения энергии действительно происходят. Было обнаружено семь линий атомного спектра таллия в резонансном излучении его возбужденных атомов после столкновения с первоначально возбужденными атомами ртути. Более прямой интерес представляют химические превращения, которые могут вызываться столкновениями молекул с электронновозбужденными атомами. Так как энергия возбуждения атома ртути при переходе из состояния 6^1S_0 в состояние 6^3P_1 более чем достаточна для диссоциации молекул водорода на атомы, то можно ожидать, что столкновения между Hg^* и H_2 приведут к образованию атомарного водорода:

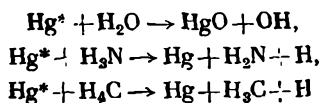


Это предсказание также осуществляется, хотя механизм реакции более сложен. Продукты реакции содержат HgH , который может образовываться либо непосредственно при столкновениях:



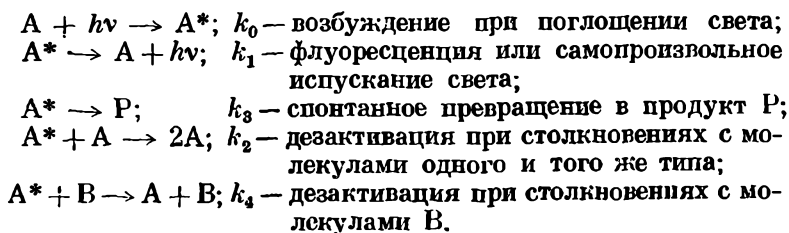
либо путем соединения атомов ртути и водорода после первичной диссоциации молекул водорода. Как показали Фаркаш и Мелвил [83], Бонгоффер, Гартек и Гэйб [84], молекулы других газов также легко диссоциируют при столкновении с возбужденными атомами ртути.

Для реакций



концентрации образующихся атомов водорода можно вычислить по их ускоряющему влиянию на орто-пара превращение водорода, а свободные радикалы можно обнаружить по полосам поглощения света.

В фотохимической, как и в обычной кинетике, нельзя высказать общих суждений о всех изменениях, которые могут происходить даже в простейших системах. Тем не менее рассмотрим четыре возможных случая. Молекулы или радикалы после возбуждения могут потерять свою энергию или при спонтанном излучении кванта $h\nu$, или при химическом разложении. Они могут также лишиться энергии при столкновениях с подобными себе или же с другими частицами. Все эти процессы можно представить следующей схемой:



Если обозначить через a концентрацию возбужденных радикалов или молекул, а через n концентрацию частиц других типов, то для скорости образования A^* получим соотношение

$$da/dt = k_0 n_A - k_1 a - k_2 a - k_2 a n_A - k_4 a n_B.$$

Первая константа k_0 равна, очевидно, $k_{ij} n_\nu$, где k_{ij} — первый из трех коэффициентов Эйнштейна, а n_ν — концентрация фотонов в пучке света. Согласно уравнению (86), $k_0 = (\alpha/h\nu) I$. Стационарную концентрацию активных или возбужденных молекул можно найти из условия $da/dt = 0$, при этом

$$a = \frac{k_0 n_A}{k_1 + k_2 + k_2 n_A + k_4 n_B}.$$

Скорость химического превращения равна $k_3 a$. Отсюда скорость увеличения концентрации молекул продукта составит

$$\frac{dn_P}{dt} = \frac{k_0 k_3 n_A}{k_1 + k_2 + k_2 n_A + k_4 n_B}. \quad (88)$$

Скорость рассеяния света флуоресценции равна $k_1 a$. Следовательно, его интенсивность

$$I = h\nu k_1 a = \frac{h\nu k_0 k_1 n_A}{k_1 + k_2 + k_2 n_A + k_4 n_B}. \quad (89)$$

В первую очередь рассмотрим флуоресценцию без химического превращения, в этом случае в уравнении (89) k_3 отсутствует.

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Итак, интенсивность флуоресценции дается уравнением следующего вида [85]:

$$I = \frac{h\nu k_0 k_1 n_A}{k_1 + k_2 n_A + k_4 n_B}, \quad (90)$$

а в системе, не содержащей молекулу типа В,

$$I_0 = \frac{h\nu k_0 k_1 n_A}{k_1 + k_2 n_A}. \quad (91)$$

Это уравнение можно представить в форме

$$\frac{1}{I_0} = \frac{k_2}{h\nu k_0 k_1} + \frac{1}{h\nu k_0} \left(\frac{1}{n_A} \right).$$

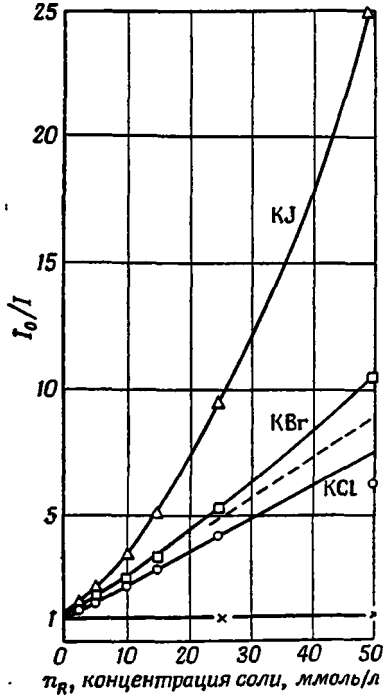
Откладывая на графике обратную величину интенсивности флуоресценции в системе, не содержащей примесей, как функцию обратной величины концентрации, получим прямую линию, по наклону которой можно вычислить $h\nu k_0$, а по отрезку, отсекаемому на оси координат, — $k_2/h\nu k_0 k_1$. Далее можно использовать соответствующее теоретическое выражение для k_2 , аналогичное, например, уравнению, выведенному в гл. II для частоты столкновений, и, таким образом, вычислить k_1 . Или, приняв величину k_1 , полученную из измерений поглощения, можно найти k_2 и, таким образом, вычислить диаметры столкновений. По тушению резонансного излучения собственными частицами получено мало опытных данных; большинство опытов относится к тушению другими атомами и молекулами. Отношение интенсивностей флуоресценции в отсутствие дополнительно введенных тушащих флуоресценцию веществ и при их наличии равно:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_4 x_B}{k_1 + k_2 n_A}, \quad (92)$$

или если самотушение сравнительно мало, то

$$\frac{I_0}{I} = 1 + (k_4/k_1) n_{\text{P}} \tag{93}$$

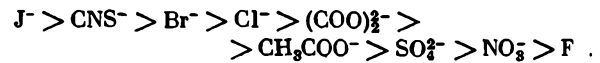
Для измерения относительных интенсивностей применяются компенсационные фотозлектрические ячейки. Уравнение (92) применимо к флуоресценции как в газах, так и в растворах.



Р и с. 5. Тушение флуоресценции в растворах.

Используя приведенное в табл. 7 значение k_1 для возбуждения атома ртути, можно вычислить k_2 , а предполагая, что эффективно каждое столкновение Hg^* с тушащей молекулой, можно найти средний эффективный диаметр соударения σ_{12} . Некоторые из найденных величин составляют (в ангстремах): 0,0 (He, Ar); 2,45 (H_2); 0,44 (N_2); 2,0 (CO); 1,6 (CO_2); 1,0 (H_2O); 1,7 (NH_3); 0,25 (CH_4) и 6,5 (C_6H_6). Таким образом, гелий и аргон совершенно неэффективны, и, вероятно, за исключением водорода, окиси углерода и бензола, эффективность дезактивации при других столкновениях меньше единицы [78].

В качестве примера тушения флуоресценции в растворе рассмотрим данные Джетта и Веста [86] по действию солей на свечение бисульфата хирина в воде, принимая для k_1 значение $1,05 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, полученное Вавиловым [87]. Было найдено, что тушение обусловлено действием анионов солей, за возможным исключением солей серебра, в которых может быть эффективным и катион. В порядке уменьшения эффективности тушения ионы располагаются в следующий ряд:



который соответствует также порядку уменьшения поляризуемости [88] и коагулирующей способности ионов. Результаты для ионов галогенов представлены на рис. 5, из которого можно видеть, что при низких концентрациях наблюдается линейная зависимость, вытекающая из уравнения (93). Значения k_4/k_1 , полученные из начальных наклонов кривых, приведены в табл. 8. Константу k_4 (выраженную в л/моль·сек) можно сравнить с получаемой по уравнению (63):

$$k_4 = \frac{kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \frac{N_0}{1000} \tag{63a}$$

Таблица 8

Применение теории Вавилова к тушению флуоресценции иона хирина в воде

Электролит	k_4/k_1 , л/г-моль	k_4 , л/г-моль·сек	r_A/r_B
KCl	150	$1,58 \cdot 10^9$	1,92
KBr	178	$1,87 \cdot 10^9$	2,27
KJ	200	$2,10 \cdot 10^9$	2,55

Так как флуоресцирующий ион много больше дезактивирующих ионов, можно написать приближенное уравнение

$$k_4 = \frac{kT}{3\eta} \frac{r_A}{r_B} \frac{N_0}{1000} \tag{63б}$$

Опыты Джетта и Веста относятся к водным растворам при комнатной температуре. Используя значение вязкости чистой воды при 20°C и полагая, что k_A равно $2k_B$, получим для k_A расчетное значение $3,7 \cdot 10^9$, которое с учетом многих сделанных допущений позволяет сделать вывод о том, что эффективность дезактивации ионами галогенов изменяется от 0,5 (Cl^-) до 0,6 (J^-). Вавилов [87] измерил I_0/I для этой системы в воде, содержащей постоянные концентрации хирина и иодида калия, в интервале температур от 16 до 95°C и экспериментально установил пропорциональность между I_0/I и T/η , как этого и требует теория Смолуховского. Специфичность тушащей способности ионов рассмотрена Доссом [89]. Тушение флуоресценции β -нафтиламина четыреххлористым углеродом исследовалась в газовой фазе и в двух инертных растворителях Кармом и Рольфсоном [90]. Полученные результаты имеют прямое отношение к числу двойных столкновений в растворе [91].

КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

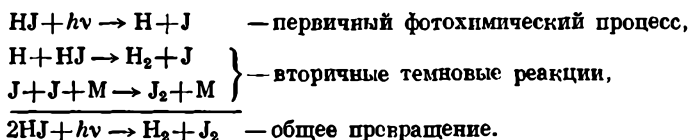
Прежде чем перейти к примерам по фотохимической кинетике, рассмотрим уравнение (88) для случая, когда преобладающим членом в знаменателе является k_3 , т. е. когда активированная молекула с большей вероятностью подвергается химическому, а не какому-либо другому возможному превращению. Скорость химической реакции тогда будет равна

$$dn_P/dt = k_3 n_A = \alpha (I/h\nu) n_A. \quad (94)$$

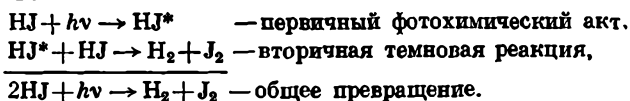
Это наиболее простая закономерность фотохимической кинетики. Здесь скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества, интенсивности освещения и коэффициенту поглощения.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИОДИСТОГО ВОДОРОДА

Варбург (1918 г.) работал с иодистым водородом при комнатной температуре и парциальных давлениях от 80 до 300 мм рт. ст. Газ, разбавленный водородом, пропускался через кварцевую ячейку, которая освещалась монохроматическим светом с длинами волн 2070 , 2530 и 2820 Å. Интенсивности падающего и прошедшего света измерялись с помощью болометра, а степень фотохимического превращения определялась аналитически. Варбург нашел, что на один поглощенный квант света приходится разложение двух молекул иодистого водорода. Он объяснил свои результаты, постулировав, что за первичной фотохимической реакцией немедленно следуют две быстрые темновые реакции:



Вторичные реакции были выбраны в силу их экзотермичности (ΔE_0 , равны $-32,73$ и $-35,54$ ккал/моль), указывающей на то, что скорость этих реакций, вероятно, больше, чем любой другой возможной реакции, например эндотермического процесса $\text{J} + \text{HJ} \rightarrow \text{J}_2 + \text{H}$. В 1920 г. Штерн и Фольмер для объяснения квантового выхода, равного 2, предложили другой механизм. Они исходили из того, что первичный акт заключается в возбуждении молекулы HJ без разложения, а уже возбужденная молекула затем соударяется и реагирует с другой невозбужденной молекулой:



Согласно этому механизму, можно ожидать три следствия: 1) должна происходить флуоресценция или одновременная эмиссия света за счет процесса $HJ^* \rightarrow HJ + h\nu$; 2) квантовый выход γ должен уменьшаться при низких давлениях, когда спонтанное излучение более вероятно, чем разложение в результате столкновений, и 3) должна наблюдаться температурная зависимость γ от T . Опыты Боденштейна и Линевега (1926 г.), Льюиса (1928 г.), Бонгоффера и Фаркаша (1928 г.) не подтвердили этих выводов. Флуоресценции не удалось обнаружить; γ равно 2 при изменении давления от 0,0075 до 2660 мм рт. ст. и температурах до 448° К. Следовательно, в этом случае механизм Штерна и Фаркаша не оправдывается и можно считать достаточно достоверной схему Варбурга. Однако было бы неправильным делать общие выводы на основе результатов, полученных для этой частной реакции.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ КРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТОТА

Как и при эмиссии электронов холодными металлами под действием света, при фотохимических реакциях существует предел частоты, ниже которого не происходит никаких превращений. В табл. 9 критические длины волн, взятые из работы Ролефсона и Бартона [77], сравниваются с соответствующими энергиями связей, рассчитанными в гл. XX.

Таблица 9

Критические длины волн и соответствующие им энергии фотохимического разложения некоторых молекул

Молекула	Минимальная эффективная длина волны, Å	$N_0 h\nu$, ккал/моль	D^a
HCl	2150	132	102,13
HBr	3260	87,3	86,54
HJ	4040	70,4	70,46
CsJ	2800	74,9	77,7
CN	2750	103,5	98,7

^a Значения рассчитаны на основании данных табл. 6 гл. XX.

Для иодистого водорода квант энергии, поглощаемый вблизи фотохимического порога, равен энергии, необходимой для диссоциации молекулы на нормальные атомы. Однако в общем случае минимальная энергия, необходимая для химического превращения, превышает термическую величину.

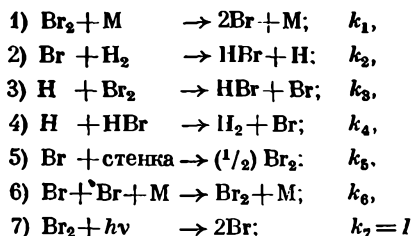
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА

Кинетическое уравнение, описывающее образование бромистого водорода из элементов в отсутствие света, имеет вид

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_0)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (XXII, 81)$$

При выводе этого уравнения принималось, что атомы водорода и брома являются короткоживущими промежуточными продуктами, концентрации которых в стационарном состоянии остаются постоянными. Скорость образования HBr на всех стадиях пропорциональна концентрации атомов брома. Следовательно, если система облучается светом, частота которого достаточно высока для фотохимической диссоциации молекул брома, скорость реакции должна возрасти. В действительности было найдено, что термическая реакция идет с измеримой скоростью только при высокой температуре, а фотохимическая реакция — при обычной. Точное измерение скорости фотохимического синтеза, проведенное Боденштейном и Люткемейером (1924 г.), Истом и Юнгом (1929 г.), показало несоответствие этого случая кинетическому

уравнению для термического синтеза. Полная схема, объединяющая термическую и фотохимическую системы, приводится ниже:



Стадии 2, 3 и 4 совпадают с рассмотренными в гл. XXII. Стадии 1 и 6 имеют здесь большое значение в связи с тем, что диссоциация молекул представляет собой бимолекулярный процесс и что соединение атомов брома в гомогенной фазе происходит только при тройных столкновениях с участием третьей частицы М. Реакция 5 введена потому, что атомы брома, особенно при низких давлениях, могут диффундировать и исчезать на стенках сосуда. Собственно фотохимической является реакция 7, где k_7 или I представляет собой число квантов, поглощаемых молекулами брома в единице объема за единицу времени. Стационарная концентрация атомов брома теперь выразится следующим образом:

$$[\text{Br}] = \frac{\sqrt{8k_6 [\text{M}] [\text{Br}_2] \{2k_1 [\text{M}] + I\} + k_5^2} - k_5}{4k_6 [\text{M}]} \quad (95)$$

Это уравнение сводится к соотношению $[\text{Br}] = \{k_1 [\text{Br}_2] / k_6\}^{1/2}$, когда нет заметной диффузии к стенкам ($k_5 \approx 0$) и при отсутствии облучения ($I = 0$). Согласно использованному в гл. XXII методу стационарных концентраций, скорость образования бромистого водорода будет равна

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_2 [\text{Br}_2]}} \frac{\sqrt{8k_6 [\text{M}] [\text{Br}_2] \{2k_1 [\text{M}] + I\} + k_5^2} - k_5}{4k_6 [\text{M}]} \quad (96)$$

Для опытов, проводимых при достаточно больших давлениях, позволяющих пренебречь влиянием стенок, получим

$$\frac{\text{Скорость фотохимической реакции}}{\text{Скорость термической реакции}} = \sqrt{\frac{2k_1 [\text{M}] + I}{2k_1 [\text{M}]}} \quad (97)$$

Отсюда можно определить константу k_1 . Было найдено, что ее величина согласуется с величиной, рассчитанной из константы равновесия диссоциации брома на атомы (Боденштейн и Крамер, 1916 г.) и скорости рекомбинации атомов (Штейнер, 1936 г.). Так как при рекомбинации атомов брома любой тип атомов или молекул одинаково хорошо выполняет роль третьей частицы, то член $k_1 [\text{M}]$ можно считать постоянным и пропорциональным $k_1 (p_{\text{H}_2} + p_{\text{Br}_2} + p_{\text{HBr}})$. Иост и Юнг при анализе этой зависимости показали, что константа k_6 пропорциональна $1/(p_{\text{H}_2} + 5p_{\text{Br}_2} + 3p_{\text{HBr}})$, что и следовало ожидать, если скорость исчезновения атомов брома определяется диффузией (реакция 5).

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

В ранней работе Чапмена (1906 г.) было показано, что кинетика термической реакции между водородом и хлором очень сложна. После неопределенного индукционного периода, в течение которого химическое превращение или протекает чрезвычайно медленно, или вообще не обнаруживается,

происходит реакция, которая не описывается простым кинетическим законом и протекает со скоростью, зависящей от размеров сосуда и чрезвычайно чувствительной к малым следам примесей, особенно кислорода. С тех пор эти явления рассматриваются как отличительные признаки цепных реакций. Количественные данные по фотохимической реакции получены Боденштейном и Унгером (1930 г.), Ритчем и Норришем (1933 г.), а также Поттом и Рольфсоном (1935 г.). Эти данные лучше всего объясняются следующим цепным механизмом, предложенным Нернстом (1916 г.):

- 1) $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$; $k_1 = I$ — зарождение цепи,
- 2) $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$; k_2 } — продолжение цепи,
- 3) $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$; k_3 }
- 4) $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$; k_4 — частичная обратимость реакции продолжения цепи.
- 5) $\text{Cl} + \text{Стенка} \rightarrow (1/2)\text{Cl}_2$; k_5 — обрыв цепи.

Стационарная концентрация активных частиц будет равна

$$[\text{Cl}] = \frac{2I}{k_5}; \quad [\text{H}] = \frac{2I (k_2/k_3) [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Cl}_2] + k_4 [\text{HCl}]}$$

а скорость образования хлористого водорода будет определяться уравнением

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{4k_2 I [\text{H}_2]}{k_5} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_4 [\text{HCl}]}{k_3 [\text{Cl}_2]}} \quad (98)$$

Как и в предыдущем примере, I представляет собой число квантов, поглощенных молекулами галогена в единице объема в единицу времени. Скорости и энергии активации реакций 2, 3 и 4 были измерены отдельно. Уравнение (98) отражает наиболее характерные факты, относящиеся к фотохимической реакции водорода и хлора, исключая область очень низких давлений, при которых скорость реакции изменяется нелинейно в отношении интенсивности поглощаемого света. По-видимому, в этом случае в обрыве цепей играют роль другие процессы. Чувствительность реакции к присутствию кислорода становится ясной, если учесть, что реакции обрыва цепей, как, например, $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ и $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2$, протекают значительно быстрее реакции 2, имеющей существенное значение для продолжения цепного процесса.

ДОСТИЖЕНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ НАРУШЕНИЕ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Вейгерт и Келлерман (1923 г.) показали, что фотохимическая реакция между водородом и хлором продолжается некоторое (короткое) время и после прекращения облучения. С этого момента концентрация активных частиц (т. е. атомов водорода и хлора) падает со временем экспоненциально. Исакава (1930 г.) кинематографически исследовал очень ранние стадии реакции, воспользовавшись слабым увеличением давления, благодаря выделению теплоты (эффект Дрейпера). Эти два результата можно объяснить следующим образом. Пусть активные промежуточные вещества образуются фотохимически с постоянной скоростью k_0 молекул (атомов или радикалов) в 1 сек, и пусть скорость их исчезновения пропорциональна концентрации n . Тогда скорость образования активных частиц будет равна

$$\frac{dn}{dt} = k_0 - k_1 n. \quad (99)$$

Интегрируя и замечая, что $n = 0$ при $t = 0$, получим уравнение

$$n = (k_0/k_1)(1 - e^{-k_1 t}). \quad (100)$$

Из этого соотношения следует, что стационарная концентрация равна k_0/k_1 . Далее предположим, что в какой-то момент $t = T$ освещение прекращается.

Уравнение скорости теперь примет вид

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n. \quad (101)$$

Интегрируя и учитывая, что $n = k_0/k_1$ при $t = T$, получим выражение

$$n = (k_0/k_1)e^{-k_1(t-T)}. \quad (102)$$

Если допустить, что на всех стадиях скорость реакции пропорциональна концентрации активных промежуточных веществ, то скорость реакции в процессе установления стационарного состояния и после затемнения должна определяться уравнениями (100) и (102).

Эти соображения были применены Семеновым [92] к данным Исикавы и дали очень хорошие результаты, приведенные на рис. 6 (где $k_1 = 12 \text{ сек}^{-1}$ и $T = 0,7 \text{ сек}$).

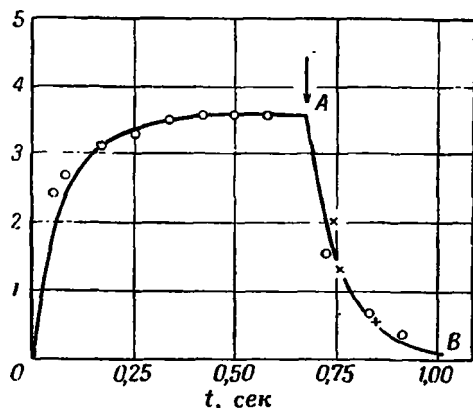


Рис. 6. Установление и нарушение стационарного состояния при фотохимической реакции между Cl_2 и H_2 (по Н. Н. Семенову).

ЗАМЕДЛЕНИЕ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИСЧЕЗНОВЕНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Водные растворы сульфита натрия легко окисляются атмосферным кислородом со скоростью, которая уменьшается в присутствии очень небольших количеств восстанавливающих агентов, таких, как сахара, цианиды, алкалоиды и спирты. Бэкстрем (1927 г.) нашел, что пирогаллол как пгнгибитор в 3500 раз эффективней этилового спирта. Бэкстрем вместе с Алеа (1929 г.) объяснили кинетические данные на основе теории цепных химических реакций. Длина цепи была измерена в предположении, что одна молекула спирта разлагается в каждом обрывающем цепь акте, так что длина цепи представляет собой отношение числа сульфит-ионов, окисленных за данное время, к количеству молекул спирта, окисленных за тот же промежуток времени. Это отношение, экстраполированное к нулевой концентрации ингибитора, показывает, что длина цепи реакции в отсутствие добавляемого вещества равна нескольким сотням звеньев. Бэкстрем подтвердил эту оценку прямым определением квантового выхода фотохимических процессов.

Согласно теории Христиансена и Крамерса (гл. XXII), скорости образования активных молекул исходных веществ и продуктов реакции равны

$$da/dt = k_0 + ak_1 nb - k_3 a - k_2 na$$

и

$$db/dt = k_3 a - k_1 nb.$$

Приравняв оба выражения нулю и замечая, что скорость химического превращения в стационарном состоянии равна $k_3 a$, получим:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_0 n^2}{(1-\alpha) + (k_2/k_3)n}. \quad (103)$$

Ранее уже рассматривались различные следствия из этого уравнения. Здесь же речь будет идти главным образом о системах, в которых скорость дезактивации активных молекул при столкновениях с нормальными молекулами мала. В этом случае последний член в знаменателе можно опустить, что приводит к уравнению

$$-\frac{dn}{dt} = k_0 n^2 / (1 - \alpha) = k_0 n^2 s, \quad (104)$$

где s — среднее число звеньев цепи. Таким образом, становится очевидным, что скорость химической реакции, протекающей по цепному механизму, определяется произведением скорости образования активных центров на длину вызванных ими стационарных цепей. Чтобы учесть влияние ингибитора, добавим в выражение для da/dt член $-k_4 n_I a$, соответствующий дезактивации, где n_I — концентрация ингибитора. Благодаря этому уменьшаются стационарная концентрация активных молекул и скорость реакции. Легко показать, что отношение скоростей неингибированной и ингибированной реакций равно

$$\frac{r \text{ (неингибированная)}}{r \text{ (ингибированная)}} = 1 + \frac{k_4}{k_3 (1 - \alpha)} n_I. \quad (105)$$

Это отношение согласуется с результатами Бэкстрема и Алеа и имеет тот же вид, что и уравнение (20). Приведенная здесь интерпретация, конечно, слишком проста, потому что уравнение Христиансена и Крамерса, на котором оно основано, выведено для разложения одного вещества, в то время как в этой реакции участвуют два — сульфит-ион и молекула кислорода. Если это учесть, то можно получить для скорости аналогичное, но более сложное выражение, согласно которому скорость пропорциональна произведению концентраций исходных веществ. Более серьезным недостатком уравнения является то, что α , как принято здесь, имеет предельное значение, равное единице, в то время как вполне возможно, что при окислении сульфит-иона α превышает единицу, т. е. что цепи являются разветвленными.

ТЕОРИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ И ВЗРЫВОВ СЕМЕНОВА - ГИНШЕЛЬВУДА

Рассмотрим вновь механизм, установленный для фотохимического образования хлористого водорода из элементов. Цепная реакция инициируется при фотохимическом разложении молекулы хлора и поддерживается в результате протекания двух реакций: $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ и $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$. В каждом из этих бимолекулярных процессов образуется одна молекула HCl, исчезает одна активная частица и вновь образуется другая активная частица. Эти процессы существенны для продолжения цепи. Христиансен и Крамерс предположили, что цепи могут разветвляться, т. е. что при простом бимолекулярном столкновении, сопровождающемся исчезновением одной активной частицы, возникает несколько новых активных частиц.

Например, в рассматриваемой реакции могли бы иметь место процессы $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{H}$ или $\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{Cl}$. Теория разветвляющихся цепей, разработанная Семеновым [92] и Гиншельвудом [93], дала достаточное объяснение многим аспектам сложной кинетики взрывных газовых реакций [94]*. Более того, общие положения этой теории можно установить даже в том случае, если прироста активных частиц остается неизвестной, как, например, при реакции между водородом и кислородом. Достаточно того, что они действуют парами, подобно атомам хлора и водорода в реакции водород—хлор,

* Обзор более ранних работ можно найти в монографии Боне и Тоуненда [94a].

и что химическое превращение осуществляется двумя последовательными стадиями, в каждой из которых образуется молекула продукта, а временно исчезнувший один из активных центров заменяется дополняющим его центром.

Пусть k_0 активных центров генерируются в 1 см^3 за 1 сек . Можно предположить, что скорость, с которой увеличивается концентрация активных центров, обусловленная разветвлением, и скорость уменьшения их концентрации при различных процессах пропорциональны концентрации активных центров a , так что

$$da/dt = k_0 + k_1 a - k_2 a. \quad (106)$$

В противоположность использованным в этой книге обозначениям k с индексами здесь представляют собой функции концентраций стабильных молекул исходных веществ или продуктов реакции, но не зависят от малых концентраций промежуточных продуктов. Интегрируя это дифференциальное уравнение, получим

$$a = \frac{k_0}{k_1 - k_2} [e^{(k_1 - k_2)t} - 1]. \quad (107)$$

Если скорость, с которой образуются активные частицы, превышает скорость их исчезновения, то величина $k_1 - k_2$ положительна и концентрация активных частиц растет экспоненциально со временем. Стационарное состояние не достигается, и скорость реакции, пропорциональная a , окажется самоускоряющейся или даже взрывной. Уравнение (107) можно также записать в виде

$$a = \frac{k_0}{k_2 - k_1} [1 - e^{-(k_2 - k_1)t}]. \quad (107a)$$

При $k_2 > k_1$ a растет со временем до стационарного значения

$$a = \frac{k_0}{k_2 - k_1}. \quad (108)$$

Ясно, что условие наступления взрыва заключается в том, что k_1 должно превышать k_2 , т. е. k_1/k_2 должно стать больше единицы. Таким образом, условие воспламенения определяется соотношением

$$k_1/k_2 = 1. \quad (109)$$

НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Для объяснения существования нижних пределов воспламенения газов достаточно предположить, что единственный процесс обрыва цепей состоит в исчезновении всех активных частиц, которым удалось путем диффузии достигнуть стенок реакционного сосуда. Следовательно, согласно уравнению (54), можно написать

$$k_2 = 12D/d^2. \quad (110)$$

Чтобы выразить скорость $k_1 a$ увеличения концентрации активных частиц при разветвлении цепей, заметим, что для суммарной реакции между молекулами А и В особое значение имеют те столкновения молекул А с активными частицами, за которыми непосредственно следуют столкновения молекул В с активными частицами. Реакция может продолжаться только за счет столкновений, которые происходят в такой последовательности. Число столкновений между молекулами А и активными частицами в 1 см^3 в 1 сек равно $n_A a Z_0$, где Z_0 зависит только от температуры, диаметров и масс сталкивающихся частиц. Вероятность того, что за таким столкнове-

нием будет следовать столкновение между активной частицей и молекулой типа В, равна молярной доле $n_B/(n_A + n_B)$. Отсюда число столкновений в единице объема и в единицу времени активных частиц с молекулами исходного вещества А, за которыми следуют столкновения молекул В с активными частицами, равно $Z_0 \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) a$.

Аналогичное выражение справедливо для числа столкновений активных центров с молекулами исходного вещества В, за которыми следуют столкновения активных частиц с молекулами исходного вещества А. Следовательно, число продолжающих цепь столкновений в 1 см^3 за 1 сек составит $2Z_0 \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) a$. Каждое из этих столкновений приводит к превращению одной молекулы реагирующего вещества. При каждом из них с равной вероятностью может произойти разветвление цепи. Таким образом, скорость возрастания числа активных частиц в единице объема равна $2Z_0 \beta \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) a$, а k_1 соответственно определяется уравнением

$$k_1 = 2Z_0 \beta \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right). \quad (111)$$

Подставив эти выражения для k_2 и k_1 в уравнение (109), устанавливаем, что условием воспламенения смеси является

$$\frac{Z_0 \beta d^2}{6D} \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) \geq 1. \quad (112)$$

Условия предела воспламенения определяются точным равенством. Величина D представляет собой коэффициент диффузии активных частиц через смесь газов типов А и В, а если присутствует добавочный газ М, то через смесь, содержащую также и этот газ. Значения D для таких систем неизвестны и не могут быть измерены при данных условиях опыта. Однако на основе теории взаимной диффузии бинарных газовых смесей Стефана — Максвелла [уравнения (126) и (129) гл. II] можно предположить, что D изменяется обратно пропорционально общей концентрации молекул газа $n_A + n_B + n_M$. Действительно, если воспользоваться методами, рассмотренными в гл. II, то можно найти, что

$$Z_0/D = 2\pi\sigma^2 (n_A + n_B + n_M), \quad (113)$$

где σ — средний диаметр всех сталкивающихся частиц. Таким образом, условием возникновения взрыва будет

$$\frac{\beta\pi\sigma^4 d^2}{3} n_A n_B \left(1 + \frac{n_M}{n_A + n_B} \right) \geq 1 \quad (114)$$

или, используя парциальные давления,

$$\frac{\beta\pi\sigma^4 d^2}{3(kT)^2} p_A p_B \left(1 + \frac{p_M}{p_A + p_B} \right) \geq 1. \quad (115)$$

Выражение $\beta\sigma^4$ можно рассматривать как константу, характерную для данной реакции при постоянной температуре. Постоянство произведения остальных переменных установлено для реакции окисления паров фосфора P_4 при температурах между 17 и 50° С Харитоном и Вальта (1926 г.), Шальниковым (1927 г.) и Ковальским (1929 г.), а при окислении фосфина PH_3 Далтоном и Гиншельвудом (1930 г.). Мелвилл и Людлам (1931 г.) показали, что более точное выражение для нижнего взрывного предела можно найти, умно-

жая p_M на величину, обратно пропорциональную коэффициенту диффузии кислорода в газах: He, Ar, N_2 , N_2O , H_2S , SO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 и C_6H_{14} . К такому же выводу пришли Гиншельвуд и Мелвин-Хьюз (1932 г.) для реакции кислород—водород. Их данные во всех отношениях подтверждают уравнение (115). При $550^\circ C$ среднее значение $p_{O_2} p_{H_2} d^2$ в отсутствие инертного газа составляет 9,2 при выражении давления в *мм рт. ст.*, а диаметра сосуда в *см.* Это соответствует $n_A n_B d^2 = 1,28 \cdot 10^{23}$ при концентрациях, выраженных в молекулах на 1 см^3 . Сравнивая теоретическое уравнение (115) с этим опытным результатом и выражая σ в ангстремах, можно вывести для взрывного предела следующую формулу:

$$\beta^{1/4} = 0,52/\sigma. \quad (116)$$

Принимая для этой реакции среднее значение диаметра сталкивающихся частиц равным $2,3 \text{ \AA}$, легко вычислить, что вероятность разветвления цепи равна $2,6 \cdot 10^{-3}$. Если эту величину приравнять фактору Больцмана $\exp(-E/RT)$, то E оказывается равным приблизительно $10\,000 \text{ кал.}$

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ, НЕ ПРЕВЫШАЮЩИХ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Если каждое столкновение активной частицы с молекулой любого из двух исходных веществ приводит к образованию одной молекулы продукта реакции, то, как было показано выше, скорость химического превращения будет равна $2Z_0 \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) a$. В уравнении (106) через k_1 обозначено произведение коэффициента β на коэффициент при a . Следовательно, скорость химического превращения равна $(k_1/\beta) a$. Но, согласно уравнению (108), при стационарных условиях

$$a = k_0/(k_2 - k_1),$$

откуда

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_1}{\beta} a = \frac{k_1 k_0}{\beta(k_2 - k_1)}. \quad (117)$$

Как было показано, условием достижимости стационарного состояния является $k_2 > k_1$. Если работать в области, не слишком близкой к нижнему пределу воспламенения, то скорость реакции будет приблизительно равна

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_1 k_0}{\beta k_2}. \quad (118)$$

Используя уравнения (111) и (110) для k_1 и k_2 , получим для скорости реакции следующее соотношение:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{k_0 Z_0 d^2}{6D} \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right), \quad (119)$$

а воспользовавшись приближенным выражением (113) для Z_0/D , можно это уравнение переписать в следующей форме:

$$-\frac{dn}{dt} = k_0 (\pi/3) \sigma^4 d^2 n_A n_B \left(1 + \frac{n_M}{n_A + n_B} \right). \quad (120)$$

Мелвилл (1932 г.) вывел уравнение этого же типа для объяснения кинетики фотохимического и термического окисления фосфора и фосфина при давлениях, не превышающих нижнего критического предела воспламенения. Холостые опыты в отсутствие кислорода показали, что при давлении порядка $0,1 \text{ мм рт. ст.}$ и облучении светом дуги, горящей между цинковыми элек-

тродами ($\lambda=2100 \text{ \AA}$), квантовый выход реакции $\text{PH}_3 + h\nu \rightarrow \text{PH}_2 + \text{H}$ близок к единице. В фотохимической реакции k_0 равно просто числу квантов, поглощенных в объеме, равном 1 см^3 , в единицу времени. При сравнении этой величины со скоростью химического превращения длина цепи для сферического сосуда диаметром 7 см была найдена равной примерно 200. В отсутствие освещения k_0 равно скорости термического образования активных частиц. При проведении реакции на горячей вольфрамовой проволоке найдено, что выражение для k_0 имеет вид $A \exp(-E/RT)$, где $E=16\,000 \text{ кал/моль}$. Численный коэффициент при n_M , о котором упоминалось выше, равен 0,2 для неона и 0,46 для аргона.

ВЕРХНИЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ЕГО СВЯЗ С НИЖНИМ ПРЕДЕЛОМ

Окисление водорода, фосфора и фосфина в газовой фазе при очень низких давлениях происходит с измеримой скоростью. При увеличении давления скорость остается измеримой, пока не будет достигнуто предельное давление, при котором смесь взрывается. Как было показано, скорость увеличения числа активных частиц в этой точке начинает превышать скорость их исчезновения на стенках, и реакция самоускоряется. Выше этого предела лежит область давлений, при которых кислород нельзя смешать с горючими газами без того, чтобы смесь не воспламенилась. Взрывная область оканчивается при более высоком давлении, где скорость реакции снова становится измеримой. Скорость разрушения активных частиц на стенках здесь оказывается также недостаточной для предотвращения ускоренного умножения числа активных частиц, но эта скорость увеличивается за счет процесса исчезновения активных частиц при дезактивации в газовой фазе.

Гиншельвуд и Грант (1932 г.) дали очень простое объяснение верхнего предела воспламенения смеси водорода с кислородом, предположив, что все обрывы цепей выше этого предела происходят благодаря тройным столкновениям в газовой фазе. Так как равенство $k_1=k_2$ является общим условием, определяющим предел воспламенения, то, используя обычное выражение для k_1 , получим

$$2Z_0\beta \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = Z_3, \quad (121)$$

где Z_3 — общее число тройных столкновений, происходящих в 1 см^3 за 1 сек между одной активной частицей и всеми типами молекулярных пар, с которыми она может сталкиваться. Но число тройных столкновений равно произведению числа двойных столкновений на выражение вида $v_i n_i$, где v_i имеет размерность объема (см. гл. XXII). Следовательно, условием верхнего предела является равенство

$$\beta = v_A n_A + v_B n_B + v_M n_M. \quad (122)$$

Если нет постороннего газа, то $n_M = 0$ и

$$n_A = (\beta/v_A) - (v_B/v_A) n_B. \quad (123)$$

Поэтому, согласно Гиншельвуду и Гранту, давление кислорода, соответствующее верхнему пределу воспламенения, должно линейно уменьшаться с ростом давления водорода.

По Н. Н. Семенову верхний предел воспламенения при окислении фосфора можно также объяснить, допустив, что к обрыву цепей на стенках

добавляется исчезновение активных частиц при столкновениях с молекулами кислорода в газовой фазе.

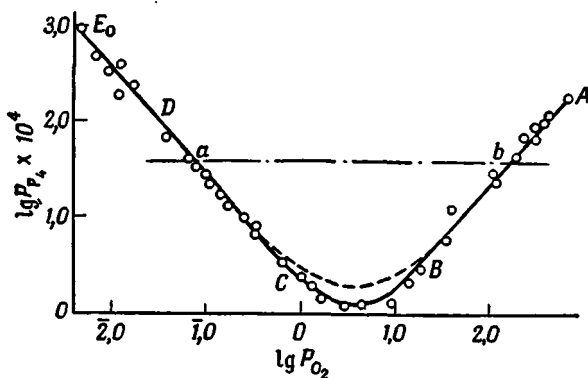
Теперь необходимо считать, что в уравнении

$$da/dt = k_0 + k_1 a - k_2 a \tag{106}$$

коэффициент k_2 состоит из двух слагаемых, одно из которых определяет скорость обрыва цепей на стенках, а другое — скорость обрыва цепей в газовой фазе. И в этом случае предел воспламенения определяется уравнением $k_1 - k_2 = 0$, так что

$$2Z_0\beta \left(\frac{n_P n_O}{n_P + n_O} \right) - \frac{12D}{d^2} - Zn_0 = 0, \tag{124}$$

где n_P представляет собой концентрацию молекул фосфора (P_4), а n_O — концентрацию молекул кислорода (O_2), Z — число столкновений между актив-



Р и с. 7. Область воспламенения газовых смесей P_4 и O_2 (по Н. Н. Семенову).

ными частицами и молекулами кислорода при концентрации, равной единице. (Мы будем считать, что Z равно Z_0 .) Используя уравнение (113) для D и пренебрегая n_P по сравнению с n_O , получим

$$2\beta n_P - \frac{6}{\pi d^2 \sigma^4 n_O} - n_O = 0. \tag{125}$$

Это квадратное уравнение имеет решение

$$n_O = \beta n_P \pm \sqrt{(\beta n_P)^2 - 6/(\pi d^2 \sigma^4)}. \tag{126}$$

Когда выражение под знаком корня отрицательно, решение мнимо, и при таком соотношении величин взрыва не происходит. Когда оно положительно, имеются два действительных корня, которые соответствуют концентрациям кислорода на верхнем и нижнем пределах воспламенения. Соответствующие парциальные давления для двух пределов связаны между собой следующим образом:

$$p_O = \beta p_P \pm \sqrt{(\beta p_P)^2 - 6(kT)^2/(\pi d^2 \sigma^4)}. \tag{127}$$

Эти соотношения были использованы Н. Н. Семеновым при анализе данных, полученных Ковальским (рис. 7).

Упражнения

1. Дайте обоснование двум утверждениям из трех, приведенных ниже; кратко укажите тип опыта, результаты которого могли бы привести к этим утверждениям.

а) Взаимодействие окиси азота с кислородом в гомогенной газовой фазе проходит по реакции третьего порядка.

б) Скорость разложения аммиака на поверхности вольфрама не зависит от давления аммиака над поверхностью.

в) Квантовый выход фотохимической реакции между водородом и хлором составляет величину порядка 10^6 .

2. Обсудите явление гетерогенного катализа, особенно с точки зрения теории адсорбции Ленгмюра. Проиллюстрируйте свой ответ типичными примерами химических реакций.

3. Дайте описание взрывных газовых реакций и объясните причину существования пределов воспламенения.

4. Кратко рассмотрите теорию Ленгмюра применительно к адсорбции чистого газа на кристаллической поверхности.

Два газа А и В, не реагирующие в гомогенной газовой фазе, находятся в контакте с металлическим катализатором, на котором адсорбируются только молекулы газа А. Выведите соответствующие выражения для кинетики каталитической реакции между молекулами А и В. Как эти выражения изменятся, если продукты реакции С адсорбируются сильно?

5. Перечислите признаки цепных реакций. Дайте краткое описание теории разветвленных цепей и проиллюстрируйте ее применение для объяснения взрывных реакций.

6. Дайте критическое изложение теории кинетики гомогенных мономолекулярных газовых реакций. Как можно объяснить тот факт, что порядок гомогенной реакции ортопара превращение водорода при высокой температуре равен $3/2$?

7. Расскажите, как вы представляете себе цепную реакцию. Дайте описание кинетики какой-либо хорошо известной цепной реакции и используйте этот пример для объяснения основных факторов, влияющих на такую реакцию.

8. Каково опытное доказательство участия свободных радикалов в фотохимических и термических реакциях?

9. Объясните смысл применяемых в кинетике цепных реакций терминов «неразветвленная цепь», «фактор разветвления», «деактивация в газовой фазе»; сопроводите ответ примерами, показывающими, как эти факторы могут определять характеристики реакции.

10. Объясните, как можно измерить квантовый выход фотохимической реакции. Какие общие выводы о механизме фотохимических реакций можно сделать из таких измерений?

11. Объясните, почему взрыв водорода с кислородом может происходить только в определенной области общего давления. Что изменится при добавлении инертного газа?

12. Опишите кинетику разветвленных цепных реакций; рассмотрите реакции водорода с кислородом и метана с кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

- Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 38, 2221, 1916.
- Warburg O., Ergeb. Enzymforsch., 7, 210, 1938.
- Michaelis, Menten, Biochem. Z., 49, 333, 1913.
- Euler H., Chemie der Enzyme, Munich, I, 1920; II (1) 1922; II (2) 1927; Haldane J. B. S., Stern K. G., Allgemeine Chemie der Enzyme, Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1932; Waldschmidt-Leitz E., Enzyme Action and Properties, London, 1929; Sumner, Myrback, The Enzymes, Academic Press, 1950.
- Herzfeld K. F., Ann. Physik., 59, 635, 1919.
- Butler J. A. V., J. Amer. Chem. Soc., 63, 2971, 1941.

7. Haldane J. B. S., Proc. Roy. Soc., B108, 569, 1931.
8. Moelwyn-Hughes E. H., Trans. Faraday Soc., 25, 503, 1929; *Ergeb. Enzymforsch.*, 2, 1, 1933.
9. Roughton F. J. W., *Ergeb. Enzymforsch.*, 3, 295, 1934.
10. Easson L. H., Stedman E., Proc. Roy. Soc., B121, 142, 1936.
11. Howell, Proc. Roy. Soc., A104, 134, 1923; Chirnoaga, Trans. Chem. Soc., 1693, 1925.
12. Melville H. W., Roxburch H. L., Trans. Chem. Soc., 586, 1935; Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 32, 490, 1936.
13. Cremer E., Z. physikal. Chem., B28, 383, 1935.
14. Pana, Trans. Faraday Soc., 24, 486, 1928.
15. Walton, Z. physikal. Chem., 47, 185, 1904.
16. Bredig, von Berneck, Z. physikal. Chem., 31, 258, 1899.
17. Williams J., J. General Physiol., 11, 309, 1928.
18. Wiig, J. Physical. Chem., 32, 961, 1928.
19. Lamble, Lewis, Trans. Chem. Soc, 105, 2330, 1914.
20. Nelson, Bloomfield, J. Amer. Chem. Soc., 46, 1025, 1924.
21. Nasset, Greenberg, J. Amer. Chem. Soc., 51, 836, 1929.
22. Moelwyn-Hughes, Pace, Lewis, J. General Physiol., 13, 323, 1930.
23. von Halban, Z. physikal. Chem., 67, 129, 1909.
24. Moelwyn-Hughes, Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A131, 186, 1931.
25. Kappanna, Z. physikal. Chem., A158, 355, 1932; Johnson P., Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., A175, 118, 1940.
26. Goldschmidt, Bräuer, Berichte, 39, 109, 1906.
27. Chapman A. W., Trans. Chem. Soc., 1550, 1934.
28. Polissar, J. Amer. Chem. Soc., 52, 956, 1930; Arnold, Kistiakowsky, J. Chem. Physics, 1, 166, 1933.
29. Clusius, Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A128, 82, 1930.
30. Schütz J., Z. physikal. Chem., 30, 1, 1900.
31. Arrhenius, Quantitative Laws in Biological Chemistry, London. 1915.
32. *Ergeb. Enzymforsch.*, 6, 23, 1937.
33. Green G. E., Hinshelwood C. N., Trans. Chem. Soc., 129, 1709, 1926; Zawadsky J., Perlinsky G., *Comp. rend.*, 198, 260, 1934.
34. Hinshelwood C. N., Prichard C. R., Trans. Chem. Soc., 127, 327, 1925; Steacie E. W. R., Folkins H. O., *Can. J. Research*, B15, 237, 1937; Schwab G.-M., Staeger R., von Baumbach H. H., Z. physikal. Chem., B21, 65, 1933.
35. Hinshelwood C. N., Burk R. E., Trans. Chem. Soc., 127, 1105, 1925.
36. Twigg, Proc. Roy. Soc., A188, 92, 1948.
37. Benton A. F., Elgin J. C., J. Amer. Chem. Soc., 48, 3017, 1926.
38. Hinshelwood C. N., Moelwyn-Hughes E. A., Rolfe A. C., Proc. Roy. Soc., A139, 521, 1933.
39. Schwab G.-M., Catalysis, trans., Taylor H. S., Spence R., Macmillan, London, 1937; Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., Chemistry of the Solid State, ed. W. E. Garner, Butterworths, London, 1955.
40. Evans U. R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, London, 1960.
41. Spring W., Z. physikal. Chem., 1, 209, 1887; 2, 13, 1888.
42. King C. V., Lin C. L., J. Amer. Chem. Soc., 55, 1928, 1933.
43. Nernst, Z. physikal. Chem., 47, 52, 1904.
44. Brunner, Z. physikal. Chem., 47, 56, 1904, Centnerszwer, Z. physikal. Chem., 141, 297, 1929.
45. Wildermann, Z. physikal. Chem., 66, 445, 1909.
46. Roller, J. Phys. Chem., 39, 221, 1935.
47. von Name, Edgar, J. Amer. Chem. Soc., 38, 253, 1916.

48. Bircumshaw L. L., Everdell M. H., *Trans. Chem. Soc.*, 598, 1942; 1119, 1947.
49. Мелвин-Хьюз Е. А., *Кинетика реакций в растворах*, ГОНТИ НКП СССР, 1938.
50. Orr W. J. C., Butler J. A. V., *Trans. Chem. Soc.*, 1273, 1935.
51. Fosbinder, Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, A143, 61, 1933; Hughes A. H. Rideal, *ibid.*, A140, 253, 1933.
52. Schulman, Rideal, *Biochem. J.*, 27, 1591, 1933.
53. Gee, Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 969, 1935.
54. Alexander, *Trans. Chem. Soc.*, 729, 1938.
55. Rideal, *Liversidge Lecture of the Chemical Society*, *Trans. Chem. Soc.*, 423, 1945.
56. Alexander, Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, A163, 70, 1937.
57. Alexander, Schulman, *Proc. Roy. Soc.*, A161, 115, 1937; Davies J. T., *Advances in Catalysis*, 6, 1, 1954.
58. Evans U. R., Bannister L. C., *Proc. Roy. Soc.*, A125, 370, 1929; Wagner, *Z. physikal. Chem.*, 32, 447, 1936.
59. Семенов Н. Н., *Z. physikal. Chem.*, B2, 161, 1929.
60. Smoluchowski, *Z. physikal. Chem.*, 92, 129, 1918; Ölander, *ibid.*, 144, 118, 1929.
61. Zsigmondy, *Z. physikal. Chem.*, 92, 600, 1918.
62. Wiegner, Tuorila, *Kolloid-Zeitschrift.*, 38, 3, 1926.
63. Whytlaw-Gray, *Trans. Chem. Soc.*, 268, 1935.
64. Whytlaw-Gray, Patterson, Smoke, Arnold, 1932.
65. Butler P. J. R., *Trans. Faraday Soc.*, 34, 656, 1930.
66. Maxwell, *Scientific Papers*, II, Cambridge, 1890, p. 639.
67. Langmuir, *Phys. Rev.*, 12, 368, 1918.
68. Topley, Whytlaw-Gray, *Phil. Mag.*, 4, 873, 1927; Bradley R. S., Volans P., *Proc. Roy. Soc.*, A217, 508, 1953.
69. Fuchs, *Физический журнал СССР*, 6, 224, 1934.
70. Berthoud, *J. Chem. Phys.*, 10, 633, 1912; Brookfield K. J., Fitzpatrick H. D. N., Jackson J. F., Matthews J. B., Moelwyn-Hughes, *Proc. Roy. Soc.*, A190, 59, 1947.
71. Bourgoïn, *Ann. Chem. Phys.*, 15, 171, 1878.
72. Noyes A. A., Whitney, *Z. physikal. Chem.*, 23, 689, 1897.
73. Becker, Pearson, *Sci. Proc. R. Dublin Soc.*, 17, 197, 1923.
74. Müller R., *Acta Physicochim URSS*, 4, 481, 1936.
75. Walton J. H., Brann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1161, 1916.
76. Bowden F. P., Yoffe A. D., *Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids*, Cambridge, 1952.
77. Berthoud A., *Photochimie*, Gaston Doin et Cie, Paris, 1928; Griffith R. O., McKeown A., *Photo-processes in Gaseous and Liquid Systems*, Longmans, London, 1929; Bonhoeffer K. F., Hardeck P., *Grundlagen der Photochemie*, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1933; Noyes W. A., Leighton P. A., *The Photochemistry of Gases*, Reinhold, New York, 1941; Bowen E. J., *Chemical Aspects of Light*, Oxford, 1946; Rollefson G. K., Burton M., *Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions*, Prentice-Hall, New York, 1946.
78. Mitchell A. C. G., Zemansky M. W., *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge, 1934.
79. Klein, Rosseland, *Z. Physik.*, 4, 46, 1921.
80. Zener, *Phys. Rev.*, 38, 277, 1931; Mott, Massey, *The Theory of Atomic-Collisions*, Oxford, 1932; Schwartz, Herzfeld, *J. Chem. Physics*, 22, 767, 1954.
81. Eucken, Beck, *Z. physikal. Chem.*, B29, 219, 1934.
82. Cario, Franck, *Z. Physik.*, 21, 162, 1922.
83. Farkas, Melville, *Proc. Roy. Soc.*, A157, 625, 1936.

84. Vonhoeffler, Harteck, Geib, Z. physikal. Chem., A170, 1, 1934.
85. Stern, Volmer, Physikal. Z., 20, 183, 1919.
86. Jette, West, Proc. Roy. Soc., A121, 299, 1928.
87. Вавилов С. И., Z. physik., 52, 665, 1929.
88. Fajans, Joos, Z. physik., 23, 1, 1924.
89. Doss, Proc. Indian, Acad. Sci., 6, 24, 1937.
90. Curme H. G., Rollefson G. K., J. Amer. Chem. Soc., 74, 28, 3766, 1952.
91. Rollefson G. K., J. Phys. Chem., 56, 976, 1952.
92. Семенов Н. Н., Цепные реакции, Л., Госхимиздат, 1934.
93. Hinshelwood C. N., Williamson A. T., The Reaction between Hydrogen and Oxygen, Oxford, 1934.
94. Lewis D., von Elbe G., Combustion, Flames and Explosions in Gases, Cambridge, 1938.
- 94a. Bone W. A., Townend D. T. A., Flame and Combustion in Gases, Longmans, London, 1927.

ГЛАВА XXIV

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Рассмотренные в гл. XXII и XXIII методы определения порядка химических реакций, кинетических констант и энергий активации были установлены при изучении реакций в растворах. Вильгельми [1] заметил, что концентрация тростникового сахара в водном растворе с определенной концентрацией кислоты экспоненциально убывает со временем, и установил количественную закономерность протекания реакции во времени. Конечно, роль времени в химических реакциях качественно была установлена много раньше на таких примерах, как ржавление железа, свертывание крови, выцветание красок. Изучение другой реакции в растворе, а именно окисления сульфата закиси железа в водном растворе хлорноватой кислотой, показало, что логарифм константы скорости изменяется линейно в зависимости от обратной величины абсолютной температуры [2]. Этот вывод, хотя и горячо оспаривался [3], был подтвержден Аррениусом [4] для значительного числа реакций, включая инверсию тростникового сахара. На основе этого вывода Аррениус развил теорию активации. Эти факты подтверждаются и одновременно подвергаются сомнению — подтверждаются тем успехом, который достигнут при применении этих основных принципов к реакциям в других фазах, а подвергаются сомнению потому, что механизм реакций, которые привели к их открытию, все еще не выяснен. Предметом этой главы является кинетика реакций в растворах. Несмотря на то что кинетика реакций в растворах в некоторой степени напоминает кинетику реакций в других фазах, в целом она имеет свои особенности. Большой и постоянно растущий объем опытных данных время от времени анализировался в компетентных обзорах с различных точек зрения [5].

В этой заключительной главе будут рассмотрены только несколько типичных реакций, отобранных для иллюстрации зависимостей, представляющих общий интерес.

РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Если опытные данные имеют невысокую точность или относятся к узкому температурному интервалу, то константу скорости для многих реакций первого порядка в растворах можно удовлетворительно описать интегральной формой уравнения Аррениуса:

$$k_1 (\text{сек}^{-1}) = A e^{-E_A/RT}, \quad (1)$$

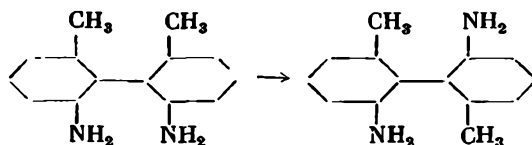
где A , и E_A считаются не зависящими от температуры. Некоторые численные величины [6] приведены в табл. 1. Было найдено, что озон, который в газообразном состоянии разлагается по реакции второго порядка, в четыреххлористом углероде разлагается по реакции первого порядка. Таким обра-

Таблица 1

Кинетические данные для некоторых реакций первого порядка в растворах

Реагирующее вещество	Растворитель	A, сек ⁻¹	E _A , ккал/моль
Озон	CCl ₄	5,8 · 10 ¹²	26,2
Пятиокись азота	Br ₂	2,0 · 10 ¹²	24,0
	HNO ₃	6,5 · 10 ¹⁴	28,3
Алюминиевая соль бензоилкамфоры, k ₁	CCl ₄	1,14 · 10 ¹²	19,00
	CCl ₄	2,50 · 10 ¹²	22,94
Бромистый триэтилсульфоний	C ₂ H ₅ Cl ₄	2,6 · 10 ¹⁶	30,4
	C ₆ H ₅ NO ₂	5,8 · 10 ¹⁰	28,6
2,4,6-тринитробензойная кислота	C ₆ H ₅ COCH ₃	3,0 · 10 ¹⁰	25,5
	C ₆ H ₅ NO ₂	4,5 · 10 ¹⁴	35,0
Бромистый фенилбензилметилаллиламмоний	CHCl ₃	4,4 · 10 ¹⁶	30,0
	H ₂ O	2,0 · 10 ¹¹	20,7
ε-Хлорамиламин	C ₂ H ₅ Cl ₄	1,3 · 10 ⁶	14,5

вом, возможно, что растворитель играет роль сильно сжатого газа даже при больших разбавлениях, обеспечивая достаточную активацию для поддержания скорости реакции вблизи ее предельного значения. Однако Боуэн, Мелвин-Хьюз и Гиншельвуд нашли, что из каждых 17 разложившихся молекул озона одна разлагается при взаимодействии с растворителем с образованием хлора, кислорода и фосгена. Этот процесс может быть либо незначительной побочной реакцией, либо окончанием короткой реакционной цепи. Данные Даниэльса, Эйринга и Люка по разложению пятиоксида азота показывают, что в жидком бrome скорость реакции только на 30% выше, чем в газовой фазе, в то время как в азотной кислоте она уменьшается до 3% от ее значения в газовой фазе. Нитрометан как растворитель не оказывает влияния на скорость реакции. Из теории кинетики реакции в газовой фазе (гл. XXII) можно сделать вывод, что растворитель или не оказывает никакого влияния ни на одну из констант k_2 , k_3 и k_4 , или действует по меньшей мере на две из них, причем это действие компенсируется. Первое объяснение кажется более вероятным. Если это так, то константа скорости реакции первого порядка в очень разбавленных растворах должна быть меньше, чем при обычных концентрациях. Подобная инертность растворителя была установлена также Конантом и Карлсоном для превращения *d*-пинена в *dl*-лимонен, а Кистяковским и Смитом для рацемизации 2,2'-диаминно-6,6'-диметилдифенила:



Мутаротация алюминиевой соли бензоилкамфоры в четыреххлористом угле, подобно мутаротации галактозы в воде, протекает через последовательные мономолекулярные стадии. Из данных Лаури и Трайла, приведенных в табл. 1, можно найти, что при 293,16° К $k_1 = 0,541 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,115 \text{ мин}^{-1}$. Концентрацию неустойчивого промежуточного соединения в какой-либо момент времени можно найти из уравнения

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (2)$$

Отсюда следует, что при начальной концентрации $n_0 = 10$ миллимолей в литре концентрация n_2 вначале быстро возрастает, проходит через максимальное значение 6,58 мМ через 3,636 мин, а затем уменьшается до нуля. Условием максимального значения n_2 является равенство нулю производной dn_2/dt .

Отсюда время, необходимое для достижения максимального значения n_2 , можно найти из соотношения

$$t_m = (k_1 - k_2)^{-1} \ln(k_1/k_2).$$

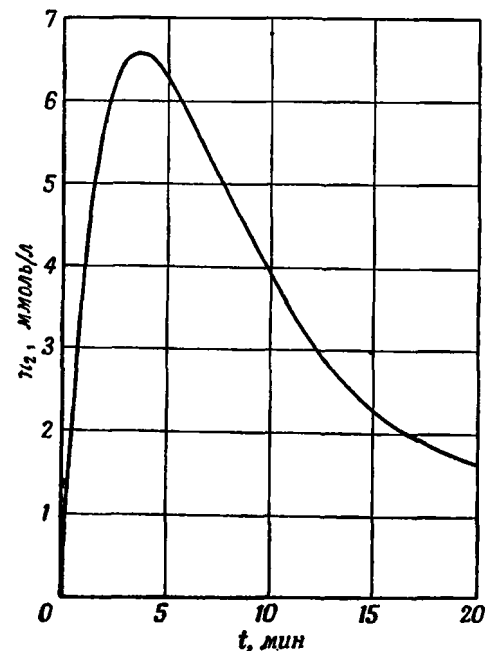
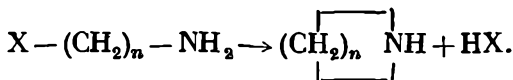


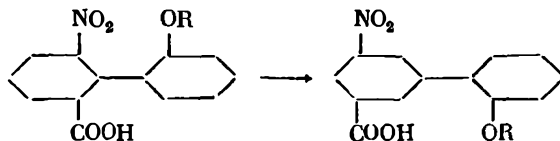
Рис. 1. Концентрация промежуточного изомера при некаталитической мутаротации алюминиевой соли бензоилкамфоры (рассчитано по данным Лаури и Трайла).

ной кислоты. Высокая энергия активации, окончательно принятая ими для этой реакции в нитробензольном растворе, была получена, однако, только после тщательной очистки растворителя, в противном случае следы примеси могли увеличить скорость реакции в тысячи раз. Заметное влияние растворителя обнаружено также Фрейндлихом и Соломоном в реакциях циклизации

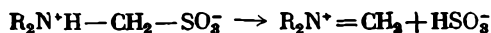


На это указывают также данные по превращению ϵ -хлорамиламина в солянокислый пиперидин, для которого $n=5$. Подобным образом могут быть связаны друг с другом два конца длинных молекул, содержащих до 17 метиленовых групп. При этом энергия активации определялась как разность потенциальных энергий молекул растворенного вещества прямой и кольцевой форм.

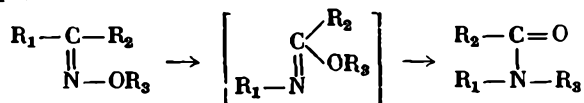
Влияние заместителей на константы уравнения (1) проверялось путем замены радикала R в следующих реакциях:



в растворе в этиловом спирте,



в водном растворе,



в четыреххлористом углероде.

Для случая, когда R представляет собой метиловый, этиловый или изопропиловый радикалы, Ли и Адамс нашли для первой реакции небольшое изменение констант уравнения Аррениуса. Во второй серии реакций, изученной Стюартом и Брэдли, замечено изменение E_A на 5,3 ккал, а A — в пределах от $3 \cdot 10^{12}$ до 10^{14} сек⁻¹. Чапмен при исследовании бэкмановской перегруппировки кетоксимов показал, что если R_3 остается постоянным [например, когда R_3 — пикриновая группа, т. е. $R_3 = 2,4,6-C_6H_2(NO_2)_3$], в то время как R_1 и R_2 берутся в последовательности фенил — *n*-хлорфенил — *n*-нитрофенил — анизол, то отдельным заместителям можно приписать независимые вклады в кажущуюся энергию активации. Такие наблюдения имеют большое значение для создания теории органических реакций.

Из многих попыток объяснения постоянной A в уравнении (1) при применении его к реакциям первого порядка рассмотрим вначале уравнение Герцфельда

$$k_1 = (kT/h) e^{-E/RT}. \quad (\text{XXII}, 139)$$

Принятый при выводе этого уравнения механизм активации и пределы его применимости детально рассмотрены в гл. XXII. Из определения E_A следует, что

$$E_A = RT^2 (d \ln k_1/dT) = E + RT, \quad (3)$$

откуда, исключив E , получим

$$k_1 = (kTe/h) e^{-E_A/RT}. \quad (4)$$

Стоящий в скобках множитель, с которым можно сравнить эмпирическую константу A , равен $1,71 \cdot 10^{13}$ при 300° К и $2,85 \cdot 10^{13}$ при 500° К. Эти значения лежат близко к соответствующим величинам, найденным Поляни и Вигнером для многих реакций первого порядка. Уравнение (4) удовлетворительно объясняет величину A , найденную Даниэльсом для разложения пятиоксида азота в жидком броме (см. табл. 1). Однако, как выяснено в гл. XXII, согласие может оказаться случайным и совершенно несовместимым со средней продолжительностью жизни активированной молекулы. Если энергия активации распределяется между двумя гармоническими осцилляторами, то уравнение Герцфельда должно быть изменено в соответствии с уравнением (61) гл. II, что дает

$$k_1 = \frac{kT}{h} \left(\frac{E}{RT} + 1 \right) e^{-E/RT} \approx (\varepsilon/h) e^{-E/RT}, \quad (5)$$

где $\varepsilon = E/N_0$ — энергия активации для одной молекулы. Это уравнение, предложенное Дашменом, несмотря на свою простоту, объясняет параллелизм, часто обнаруживаемый между A и E_A , когда эти константы относятся к ряду сравнимых реакций. Согласно уравнению (5), E и E_A тождественны, а A изменяется от $1,27 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹ при $E_A = 12$ ккал до $6,33 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹ для $E_A = 60$ ккал.

Если скорость реакции первого порядка в растворе определяется скоростью, с которой молекулы растворенного вещества активируются при столкновениях с молекулами растворителя, то можно на основе уравне-

ния (74) гл. XVI рассчитать A , зная радиус r и массу m молекулы растворенного вещества и вязкость η растворителя, так как

$$k_1 = (3\pi r\eta/m) e^{-E/RT}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$E_A = E + RT^2 (d \ln \eta, dT). \quad (7)$$

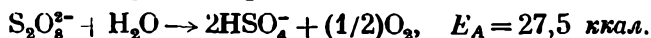
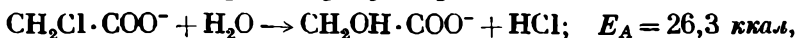
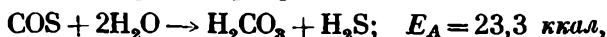
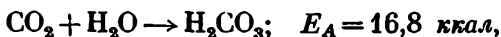
Исключая E , имеем

$$k_1 = (3\pi r\eta/m) e^{\frac{d \ln \eta}{d \ln T}} e^{-E_A/RT}, \quad (8)$$

или если вязкость выразить по уравнению (39) гл. XVI в виде $\eta = J \exp(B/RT)$, то

$$k_1 = (3\pi J/m) e^{-E_A/RT}. \quad (9)$$

Разложение озона в четыреххлористом углероде является примером системы, для которой это уравнение можно применить непосредственно; сравнение наблюдаемой величины E_A с рассчитанной по уравнению (9) показывает их удовлетворительное совпадение. Подобная трактовка хорошо применима также к реакциям псевдомономолекулярного типа, когда химическая реакция происходит между растворенным веществом и растворителем. В водных растворах такие реакции весьма многочисленны, например



Хотя в этих и других многочисленных примерах эмпирическую константу можно довольно хорошо описать уравнениями (4), (5) и (9), это совпадение приходится считать случайным до тех пор, пока не будет проведено более точное изучение температурной зависимости. Согласно уравнению (3), производная dE_A/dT должна быть равна R , что на опыте трудно поддается измерению даже при самой тщательной экспериментальной работе. Согласно уравнению (5), температурное изменение E_A должно быть еще меньшим. Ввиду сложности зависимости вязкости воды от температуры уравнение (7) позволяет ожидать, что величина dE_A/dT в водных растворах достигает довольно высокого положительного значения. Точные опыты по изучению реакций первого порядка в водных растворах показывают, что dE_A/dT не равно нулю и не положительно, а имеет отрицательное значение. Примеры, приведенные

Таблица 2

Значения постоянных, входящих в уравнение (10), для некоторых реакций первого порядка в водных растворах

Реакция	$\ln B$	C/R	E
α Ксилоза \rightarrow β -ксилоза	89,537	10,318	22 355
α -Манноза \rightarrow β -манноза	89,055	10,318	22 485
α -Глюкоза \rightarrow β -глюкоза	88,879	10,318	23 055
α -Лактоза \rightarrow β -лактоза	89,594	10,318	23 335
$\text{CCl}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CCl}_3\text{H} + \text{CO}_2$	110,824	10,066	42 910
$\text{CBr}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CBr}_3\text{H} + \text{CO}_2$	109,862	10,066	39 610
$2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH} \rightarrow (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3 + \text{CO}_2$	197,728	22,648	52 300

в табл. 2, взяты из работ Кендрю и Джонсона. В эмпирическом уравнении

$$\ln k_1 (\text{сек}^{-1}) = \ln B - (C/R) \ln T - E/RT \quad (10)$$

константа C имеет размерность R , а E дано в кал/моль . В опытах по мутаротации было сделано допущение об обратимости реакций согласно уравнению (65) гл. XX и использованы точные термохимические данные Стюртеванта, Роу и Паркса. Удельные значения C определены для различных сахаров, например $19,6 \pm 5,9 \text{ кал/моль}$ для глюкозы и $20,5 \pm 2,8 \text{ кал/моль}$ для маннозы, но так как экспериментальная ошибка в энергиях активации обычно была не меньше 13 кал/моль , а случалось и выше (43 кал/моль), то для всех исследованных сахаров временно принято среднее значение C/R . Уравнение (1) не может описать эти результаты с надлежащей точностью. Из уравнения (10) следует, что

$$E_A = E - CT. \quad (11)$$

Было бы преждевременным требовать, чтобы приведенные в табл. 2 опытные данные получили полную интерпретацию, однако весьма вероятно, что распределение энергии активации среди многих гармонических осцилляторов является важным фактором. Если бы весь эффект был обусловлен этой причиной, то, поскольку

$$E_A = E - \left(s - \frac{3}{2} \right) RT, \quad (\text{XXII}, 103)$$

число осцилляторов приближенно было бы равно

$$s = \frac{C}{R} + \frac{3}{2}. \quad (12)$$

Таким образом s для мутаротации составляло бы около 12, хотя в действительности это число колеблется от 8 до 14. Аналогично для разложения тринитробензойной кислоты это число равнялось бы 24. Такие значения кажутся правильными и сами по себе и при их сопоставлении с аналогичными величинами для реакции разложения в других фазах. Для разложения щавелевой кислоты в диоксане Динглингер и Шредер получили результаты, описываемые приближенным уравнением $E_A = 52\,850 - 57 T$. Согласно этому уравнению, s должно было бы составлять около 30, а E близко к значению, полученному для разложения тринитробензойной кислоты в воде. При 400°K кажущаяся энергия активации составляет около $30\,000 \text{ кал/моль}$. Эта величина была найдена для многих карбоновых кислот при температуре, близкой к 400°K . Каппана измерил скорость разложения трихлоруксусной кислоты в водных растворах при 80°C с начальными концентрациями, изменяющимися в пределах $0,25-5,00 \text{ г-моль}$ кислоты на 1 л раствора. Если вода участвует в реакции по n -му порядку, то скорость разложения кислоты будет равна $-dC_A/dt = k_n C_A^n$, откуда $k_1 = k_n c_w^n$. Откладывая логарифм k_1 в зависимости от логарифма концентрации воды c_w , найдем, что $n=6$. Если этот вывод правилен, то истинный порядок реакции равен 7, а это означает, что на одну молекулу растворенного вещества одновременно действует шесть молекул растворителя. Используя данные Льюиса с сотрудниками по инверсии тростникового сахара, Скэтчард раньше нашел для n значение 6 ± 1 .

Влияние концентрации растворенного вещества на константы скорости реакций первого порядка в растворах часто удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением вида

$$k_1 = k_1^0 e^{-Kc/kT}, \quad (13)$$

где K — постоянная, а c — концентрация в грамм-молях на литр раствора. Например, из данных Каппана можно найти, что K равно $55 \text{ кал/моль} \cdot \text{л}$.

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Гехт и Конрад [7] измерили скорость реакции иодистого метила с алкоголятом натрия в этиловом спирте



Они нашли, что реакция идет до конца (что вообще необычно) без осложнений и описывается кинетическим уравнением второго порядка

$$\frac{d[\text{J}^-]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{J}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-].$$

Аррениус [4] определил константы скорости этой реакции, приведенные во втором столбце табл. 3, и нашел их зависимости от температуры [урав-

Таблица 3

Константы скорости бимолекулярной реакции CH_3J и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ в этиловом спирте

t, °C	$\eta \times 10,$ г/см·сек	$k_2 \times 10^5, \text{ л/моль·сек}$	
		опытные данные	рассчитанные значения
0	18,43	5,60	5,60
6	15,80	11,8	11,8
12	13,86	24,5	25,0
18	12,37	48,8	50,4
24	11,05	100	99,1

нение (4)). Можно провести интересное сопоставление [8] опытных констант скорости с числом соударений молекул, обладающих энергией E или выше, распределенной между двумя квадратичными членами. Как было показано выше,

$$\frac{dn}{dt} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT}. \quad (\text{XXII}, 102)$$

Экспериментальная константа скорости обычно выражается в $\text{л·моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$, поэтому если c — концентрация, выраженная в молях на литр, а n — концентрация в молекулах на 1 см^3 , то

$$\frac{dc}{dt} = k_2 c_A c_B$$

и

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1000}{N_0} k_2 n_A n_B.$$

Следовательно,

$$k_2 = \frac{N_0}{1000} (r_A + r_B)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT} = Z_0 e^{-E/RT}. \quad (14)$$

Отсюда

$$E_A = E + (1/2) RT. \quad (15)$$

Данные Гехта и Конрада, приведенные в третьем столбце табл. 3, можно описать уравнением

$$k_2 = 5,13 \cdot 10^9 T^{1/2} e^{-18970/RT}. \quad (16)$$

Сравнивая уравнения (14) и (16), находим, что $r_A + r_B = 3,29 \text{ \AA}$. Приемлемые значения критических расстояний получены также для большинства реакций между анионами и органическими галогенопроизводными алифатического и ароматического рядов. Если энергия активации выражается четырьмя квадратичными членами, то приближенное теоретическое уравнение для константы скорости реакции второго порядка будет иметь вид

$$k_2 = Z_0 \left(\frac{E}{RT} + 1 \right) e^{-E/RT}, \quad (17)$$

где Z_0 определяется уравнением (14). В этом случае

$$E_A = E - (1/2) RT. \quad (18)$$

Харст [9] нашел, что если произвести подобный расчет, то из значений скоростей реакций некоторых метилгалогенов с метоксид-ионом в метиловом спирте получаются критические расстояния, находящиеся в линейном соотношении с длиной связи галогенов с углеродом (табл. 4). Однако не для всех

Таблица 4

Кинетические константы реакций некоторых метилгалогенов с метилат-ионом в метиловом спирте

Реагирующие вещества	A , л/моль·сек	E , кал/моль	$(r_A + r_B)$, \AA
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^-$	$1,76 \cdot 10^{12}$	23 990	2,53
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^-$	$1,74 \cdot 10^{12}$	21 830	2,76
$\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{O}^-$	$2,01 \cdot 10^{12}$	21 940	3,03
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{O}^-$	$2,53 \cdot 10^{12}$	20 820	3,47

реакций второго порядка в растворах получены столь удовлетворительные значения $r_A + r_B$; в одних случаях эти величины слишком малы [10], в других — слишком велики [11]. Рассмотрим некоторые опытные величины (табл. 5) постоянных, входящих в уравнение (1).

Таблица 5

Кинетические данные для некоторых реакций второго порядка в растворах

$$k_2 = A e^{-E_A/RT}$$

Номер реакции	Реагирующие вещества	Растворитель	A , л/моль·сек	E_A , кал/моль
1	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	$9,13 \cdot 10^4$	12 400
2	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\sim 10^5$	16 000
3	$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$2,24 \cdot 10^4$	$11\,680 \pm 200$
4	$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$7,08 \cdot 10^6$	$14\,400 \pm 160$
5	$\text{I}_2 + \text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	CCl_4	$2,21 \cdot 10^{11}$	20 230
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$1,40 \cdot 10^{11}$	25 470
7	$\text{CO}_2 + \text{OH}^-$	H_2O	$1,50 \cdot 10^{10}$	9 060
8	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$	H_2O	$1,66 \cdot 10^7$	$11\,210 \pm 350$
9	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^-$	CH_3OH	$2,26 \cdot 10^{10}$	$18\,250 \pm 250$
10	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^-$	H_2O	$1,68 \cdot 10^{10}$	$18\,260 \pm 130$
11	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$14\,340 \pm 1200$
12	$1,3,5\text{-Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{I}^-$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	$3,50 \cdot 10^{10}$	28 000
13	$\text{NH}_4^+ + \text{CNO}^-$	H_2O	$4,27 \cdot 10^{12}$	$23\,170 \pm 35$

Реакция 1 медленна в том смысле, что если E_A отождествляется с истинной энергией активации, то скорость реакции оказывается меньше числа активных столкновений. Одно время придерживались мнения, что кажущееся замедление реакций в растворах связано с дезактивирующим действием молекул растворителя. Однако несостоятельность этой идеи была показана Мелвин-Хьюзом и Гиншельвудом на примере рассматриваемой реакции. Они измерили скорость реакции при таких условиях, когда должна была бы преобладать предполагаемая быстрая газовая реакция. Никакой быстрой реакции не было обнаружено. Скорость химического превращения в паре, несмотря на резко выраженный поверхностный каталитический эффект, оказалась так же мала, как и скорость реакции в растворе. Другое возможное объяснение заключается в том, что химическое превращение происходит только между молекулой ангидрида и этоксидным ионом $C_2H_5O^-$. В этом случае истинная константа скорости реакции второго порядка этерификации в чистом этиловом спирте должна бы определяться уравнением

$$k_2 = k_1/K^{1/2},$$

где k_1 — константа скорости реакции псевдопервого порядка, а K — константа диссоциации этилового спирта. Мелвин-Хьюз и Рольф из значений k_1 , определенных при разных температурах, вычислили этим путем теплоту диссоциации этилового спирта на ионы, которая в пределах 1 ккал согласуется с термохимической величиной для метилового спирта. Идея о том, что большинство химических процессов в растворах протекает с участием ионов, хотя эти процессы можно записать и без допущения существования ионов, является отнюдь не новой. Она выдвигалась Брюлем и Эйлером еще в прошлом веке. Для ее проверки необходимо знать степени диссоциации слабо диссоциированных растворенных веществ, которые в общем случае неизвестны. Гидратация кислотных ангидридов в воде, вначале представляющая собой реакцию первого порядка, ускоряется образующимися ионами водорода. Филипп показал, что гидратация уксусного ангидрида в ацетоне переходит в реакцию второго порядка, когда концентрации обоих реактивов становятся сравнимыми.

Реакции 3 и 4 изучены гравиметрически Эссексом и Гелормини, которые считали эти реакции обратимыми. Меншуткин, изучая кинетику образования солей тетраалкиламмония в различных растворителях при 100° С, нашел, что реакции наиболее медленно протекают в алифатических углеводородах, а наиболее быстро — в ароматических спиртах. Как указал Норриш, эта последовательность соответствует направлению изменения диэлектрической постоянной растворителя. Гиншельвуд и Мелвин-Хьюз изучили реакции этого же типа в тех случаях, в которых при условии существования быстрой газовой реакции суммарная скорость реакции должна была бы значительно возрасти. Никакого значительного ускорения не было обнаружено ни этими исследователями, ни Сыркиным, который подтвердил полученные ими данные. Необходимость диссоциации — маловероятное объяснение для кажущейся медленности таких реакций.

Механизм этих реакций широко обсуждался. Многие зависят от того, принимается или нет E_A за истинную энергию активации. Если сделать это предположение, то становится неясным, почему эффективно только одно активное столкновение из 10^7 столкновений. Пикок, Джинс и многие другие исследователи пытались разложить этот «фактор неэффективности» на компоненты, связанные, во-первых, с препятствиями стерического характера, во-вторых, с необходимостью точной ориентации взаимодействующих молекул в момент столкновения и, в-третьих, с необходимостью согласования фаз внутренних молекулярных движений. Трудно оценить эти эффекты количественно, но сторонники этой точки зрения считают, что при совместном

действию всех неблагоприятных факторов их общий эффект может достигать порядка 10^7 . Эти предположения отнюдь не являются невероятными, что ясно видно, например, из работы Вассерманна, который показал, что при соединении двух молекул циклопентадиена в газовой фазе и в различных растворителях константа A в принятых здесь единицах меньше $2 \cdot 10^6$. Для этой реакции вследствие структурных особенностей реагирующих молекул, очевидно, необходима их точная взаимная ориентация. Однако не так легко доказать необходимость точной ориентации или соответствия фаз внутренних колебаний для реакции Меншуткина, в частности для соединений этилбромида и диэтилсульфида (реакция 6). Неясно также, почему фактор неэффективности изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Эта сложная проблема обсуждалась с разных точек зрения Гельманом и Сыркиным, Эйрингом и другими. Было высказано [8] мнение, что величины, вычисленные по зависимости E_A от температуры для реакции Меншуткина, не являются действительными энергиями активации.

Реакции 7—12 (табл. 5), несомненно, протекают между ионами и молекулами. Простая теория столкновений правильно объясняет их скорости, которые изменяются в $5 \cdot 10^6$ раз для различных реакций в одном растворителе и в $5 \cdot 10^3$ раз для данной реакции в различных растворителях; исключение в этом отношении представляет реакция 8. Абсолютные скорости самых медленных и самых быстрых из этих реакций отличаются при $298,16^\circ \text{K}$ в $3 \cdot 10^{13}$ раз.

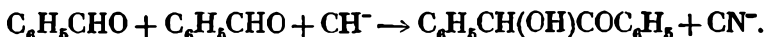
Из перечисленных в табл. 5 реакций наибольшую величину A имеет последняя реакция, представляющая собой взаимодействие между ионами противоположных знаков. Ниже показано, как можно объяснить аномально высокие или низкие значения A при реакциях между ионами — наличием электростатической компоненты энергии активации, а также тем, что с ростом температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость среды.

РЕАКЦИИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

Большинство реакций в растворе, которым приписывается третий или более высокий кинетический порядок, при тщательной проверке оказываются сложными реакциями, состоящими из нескольких параллельных или последовательных реакций более низкого порядка.

Однако есть несколько реакций в растворах, несомненно, третьего порядка. Интерес к ним и их значимость очень велики. Пока известно мало таких реакций, но не нужно забывать, что в 1925 г. была известна только одна реакция первого порядка в газовой фазе.

Наименее сложной из изученных до настоящего времени реакций третьего порядка в растворах является димеризация бензальдегида под влиянием циан-иона в воде:



Штерн нашел, что уравнение

$$\frac{d[\text{Альдегид}]}{dt} = k_3 [\text{Альдегид}]^2 \times [\text{Цианид}]$$

точно выполняется в широкой области изменения условий; данные Штерна могут быть описаны уравнением такого вида:

$$k_3 = 7,20 \cdot 10^5 e^{-13 \cdot 220/RT}.$$

Константа скорости этой реакции имеет размерность $(\text{л} \cdot \text{моль})^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Эту величину полезно сравнить с константами скорости реакций третьего порядка

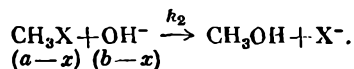
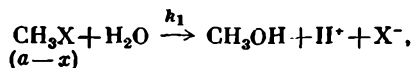
в газах; соответствующие значения приведены в гл. XXII; для их объяснения можно воспользоваться одной из рассмотренных там теорий.

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Константы A и E_A уравнения Аррениуса (1) имеют ясный физический смысл, только когда относятся к простым изолированным реакциям. Поэтому одной из наиболее трудных и важных задач химической кинетики является выделение отдельных стадий сложных механизмов, по которым обычно протекают реакции в растворах. Ниже рассмотрено несколько простых примеров.

1. Параллельные реакции первого и второго порядков

Наиболее часто встречающимся осложнением при реакциях между растворенными веществами является одновременное взаимодействие одного или обоих из них с растворителем. Например, метилгалогены в водных щелочных растворах реагируют не только с ионом гидроксидов, но также и с молекулами воды. Известно, что последняя из этих двух реакций имеет первый, а первая — второй порядок. Если через x обозначить изменение концентрации реагирующего вещества за время t , то получится следующая кинетическая схема:



Скорость реакции определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)(b-x), \quad (19)$$

которое после интегрирования дает

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2(b-a)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right) \frac{k_1 + k_2(b-x)}{k_1 + k_2b} \right].$$

Конечно, это выражение приводит к обычным уравнениям реакций первого или второго порядка, когда k_2 или k_1 равно нулю. Степень превращения за время t равна

$$\frac{x}{a} = \frac{e^{\alpha t} - 1}{e^{\alpha t} - \beta}, \quad (20)$$

где

$$\alpha = k_1 + k_2(b-a)$$

и

$$\beta = k_2a/(k_1 + k_2b).$$

Табл. 6 показывает, как это выражение описывает кинетику гидролиза метилиодида в щелочном растворе. Как показал Брюсов, для этилгалогенидов и высших алкилгалогенов необходимо сделать некоторые поправки на отщепление кислоты HX с образовавшемся олефином.

Таблица 6

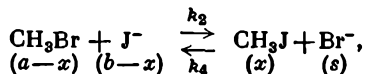
Кинетика разложения иодистого метила
в водном щелочном растворе при 342,80° К
(k_1 и α в сек^{-1})

$$(k_1 = 2,45 \cdot 10^{-5}, k_2 = 8,55 \cdot 10^{-3}, \alpha = 8,10 \cdot 10^{-4}, \beta = 1,105 \cdot 10^{-1})$$

$t, \text{ мин}$	ммоль/л		100 (x/a)	
	a-x	b-x	опытные данные	рассчитанные значения
0	11,76	103,60	0	0
3,5	9,79	101,63	16,8	17,2
8,5	7,52	99,36	36,0	36,5
13,5	5,57	97,41	50,7	51,0
19,5	4,20	96,04	64,3	64,0
26,5	2,92	94,76	75,2	74,7
37,5	1,75	93,59	85,1	85,3
∞	0	91,84	100,0	100,0

2. Обратимые реакции второго порядка

В качестве простого примера обратимых реакций второго порядка можно рассмотреть кинетику взаимодействия метилбромида с иодистым калием в ацетоне, в котором бромистый калий плохо растворим и поэтому в начальной стадии реакции выделяется в виде кристаллов. Это приводит к следующей кинетической схеме:



где s — постоянная, находящаяся в довольно сложной зависимости от растворимости бромистого калия. Интегрируя уравнение

$$dx/dt = k_2(a-x)(b-x) - k_4sx, \quad (21)$$

получим для константы скорости прямой реакции следующее выражение:

$$k_2 = \frac{1}{2\beta bt} \ln \left[\frac{a - (\alpha + \beta)x}{a - (\alpha - \beta)x} \right]; \quad (22)$$

степень превращения будет равна

$$(x/a) = [\alpha + \beta \text{cth}(k_2\beta bt)]^{-1}, \quad (23)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{a}{b} + \frac{sk_4}{bk_2} \right)$$

и

$$\beta^2 = \alpha^2 - (a/b).$$

Результаты применения этих уравнений приведены в табл. 7.

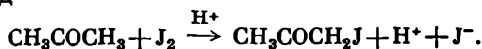
Таблица 7

Кинетические данные для реакции
 $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KJ}$ в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при 273,13° К
($\alpha = 1,0118$, $\beta = 0,1517$,
 $k_2 = 0,0215$ л/моль·сек)

$t, \text{ мин}$	100 (x/a)	
	опытные данные	значения, рас- считанные по уравнениям (23)
0	0	0
7	33,6	33,9
13	48,9	48,6
20	59,1	58,9
28	66,4	66,3
35	71,8	70,6
44	74,6	74,5
∞	85,7	85,9

3. Реакция между ацетоном и иодом

Суммарное уравнение реакции между ацетоном и иодом в кислых водных растворах имеет вид



Найдено, что скорость исчезновения ацетона прямо пропорциональна концентрациям ацетона и ионов водорода, но не зависит от концентрации иода. Если через a и c обозначить начальные концентрации ацетона и иона водорода, а через x — количество ацетона, вступившего в реакцию за время t , то получим соотношение

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+],$$

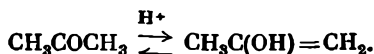
которое можно переписать в виде следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (c + x),$$

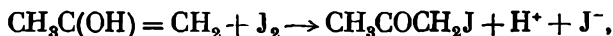
после интегрирования которого получим

$$k_2 = \frac{1}{t(a+c)} \ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}. \quad (24)$$

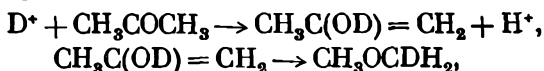
Лэпворт нашел, что уравнение (24) согласуется со всеми данными, известными для этой реакции. На опыте измеряется скорость процесса энוליзации ацетона. Эта скорость пропорциональна $[\text{H}^+]$:



При обычных условиях между кето- и энольной формами должно бы установиться равновесие, но в присутствии иода быстро и необратимо протекает следующая реакция:



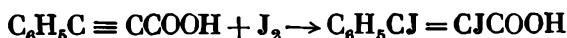
Несмотря на незначительные осложнения реакции и соответствующее изменение выражения для константы скорости, k_2 является константой второго порядка. Она соответствует скорости энוליзации ацетона, когда его концентрация и концентрация ионов водорода равны единице. В соответствии с этим механизмом Даусон нашел, что скорость бромирования равна скорости иодирования при той же температуре и одинаковой концентрации катализатора. Бонгоффер с сотрудниками показали, что ион водорода, энוליрующий молекулу ацетона, участвует в химической реакции, поэтому при использовании дейтерия вместо водорода процесс энוליзации можно записать в виде двух последовательно протекающих реакций:



причем первая из этих реакций определяет скорость процесса.

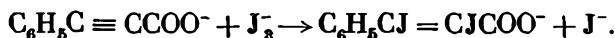
4. Реакция между фенилпропиоловой кислотой и иодом

Образование $\alpha\beta$ -диiodo- β -фенилпропиоловой кислоты из β -фенилпропиоловой кислоты и иода в воде



протекает по бимолекулярному механизму (Садборо и Джемс). При изучении действия иодистого калия на скорость этой реакции было показано

(Мелвин-Хьюз и Легард), что при концентрациях иода, превышающих 2 миллимоля на литр, основной реакцией является взаимодействие органического иона с ионом J_3^- :



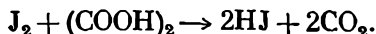
Согласно рассматриваемой ниже теории ионных реакций Бьеррума — Бренстеда, константа скорости реакций второго порядка между ионами одного знака должна увеличиваться с ростом концентраций ионов. Этот эффект наблюдается при концентрациях реагирующих веществ, превышающих 2 миллимоля на литр. Однако теория правильна только при больших разбавлениях и поэтому при ее проверке использовались очень низкие концентрации реагирующих веществ. При этом обнаружено резкое увеличение скорости, которое можно объяснить протеканием дополнительной реакции между органическим ионом и иодноватистой кислотой HOJ . При концентрациях, изменяющихся в интервале от 0,5 до 100 миллимолей на литр, найдено, что кинетика реакции описывается сложным уравнением

$$-d[J_2]/dt = k_2[A][J_3^-] + k_4[A][HOJ],$$

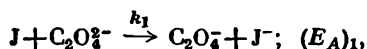
где k_2 и k_4 — константы скоростей реакций второго порядка, а буквой A обозначен ион фенилпропиоловой кислоты.

5. Реакции между щавелевой кислотой и иодом

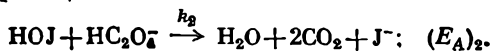
При взаимодействии иода со щавелевой кислотой в водном растворе происходит следующий суммарный процесс:



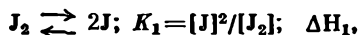
Механизм реакции складывается по крайней мере из двух процессов. Одна компонента общей скорости не зависит от концентрации ионов водорода и пропорциональна квадратному корню из концентрации иода, это указывает на то, что реакция



представляет собой первую из двух определяющих общую скорость процесса реакций. На вторую компоненту общей скорости ионы водорода действуют неблагоприятно. Эта компонента соответствует второй определяющей общую скорость процесса реакции



Эти две реакции связаны с двумя равновесиями:



которые рассматриваются как установившиеся. Кроме того, принимается, что скорости восстановления этих равновесий больше скоростей реакции разложения. Отсюда следует, что

$$-\frac{d[J_2]}{dt} = k_1[C_2O_4^{2-}][J] + k_2[HC_2O_4^-][HOJ] = \alpha[C_2O_4^{2-}][J_2]^{1/2} + \beta \frac{[HC_2O_4^-][J_2]}{[H^+][J^-]},$$

где

$$\alpha = k_1 K_1^{1/2}$$

и

$$\beta = k_2 K_2.$$

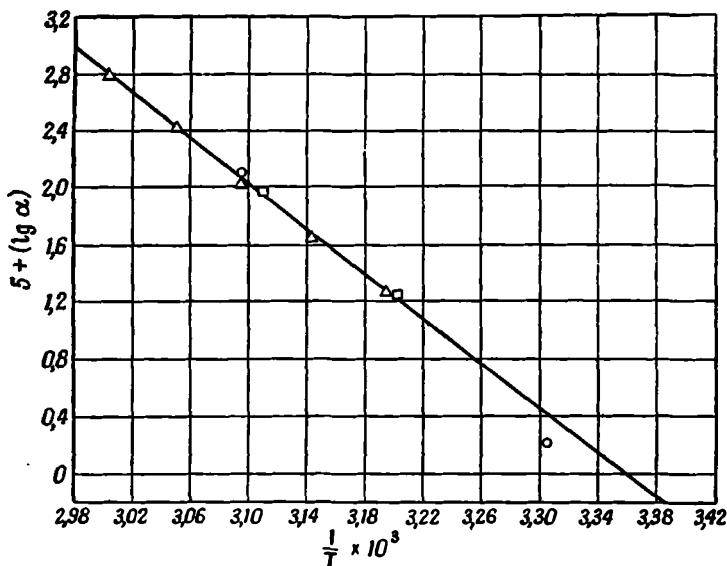
Следовательно, обозначая через ΔH_1 и ΔH_2 увеличения общего теплосодержания, связанные с диссоциацией и гидролизом иода, получим

$$(E_A)_\alpha = (E_A)_1 + \frac{1}{2} \Delta H_1$$

и

$$(E_A)_\beta = (E_A)_2 + \Delta H_2.$$

На рис. 2 показана зависимость экспериментальных значений $\lg \alpha$ от $1/T$ по данным различных авторов. Отсюда можно найти, что $(E_A)_\alpha$ равна 36 100 кал.



Р и с. 2. Реакция между атомами иода и монооксалат-ионом в водном растворе.

□ по данным Берту и Беллено (1924 г.); Δ по данным Гриффтса и Мак-Коуна (1932 г.); ○ по данным Абея и Гильфердингга (1935 г.).

Если величину ΔH_1 для газового равновесия принять равной 35 400 кал, то $(E_A)_1$ будет равно 18 400 кал. Найдено также, что $(E_A)_2$ равно 16 590 кал. Другие галогены реагируют со щавелевой кислотой в воде аналогичным образом.

КАТАЛИЗ

Два наиболее общих закона катализа состоят в том, что скорость химического изменения пропорциональна концентрации катализатора и что энергия активации каталитических реакций меньше, чем у реакций без катализатора. Рассмотренные в гл. XXIII примеры относились главным образом к газовым и гетерогенным системам. Здесь первый из этих законов будет применен к катализу в растворе. Если некаталитическая химическая реакция $A \rightarrow P$ сопровождается каталитическими реакциями $A + B \rightarrow P + B$ и $A + D \rightarrow P + D$, то общая скорость превращения будет равна

$$-dc_A/dt = k_0 c_A + k_B c_A c_B + k_D c_A c_D,$$

где c_A , c_B , c_D — концентрации, k_0 — константа скорости реакции первого порядка, а k_B и k_D — константы каталитических реакций второго порядка.

Так как

$$k_1 = -(1/c_A)(dc_A/dt),$$

то

$$k_1 = k_0 + k_{BCB} + k_{DCD}$$

или в более общем виде

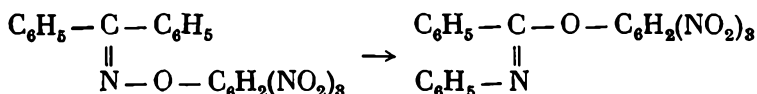
$$k_1 = k_0 + \sum k_i c_i. \quad (25)$$

В частично диссоциированных растворителях, подобных воде, неизбежно присутствуют по крайней мере два рода частиц, которые могут действовать как катализаторы. Поэтому было бы проще вначале изучить катализ в недиссоциирующем растворителе.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Мутаротация бериллиевой соли бензоилкамфоры в четыреххлористом углероде при 298,16° К протекает медленно по закону обратимых реакций первого порядка (Лаури и Трайл). Опытная константа первого порядка равна $6,66 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$. Энергия активации по приближенной оценке равна 26 500 кал/моль. Реакция сильно ускоряется в присутствии различных полярных растворенных веществ, таких, как пиридин, *n*-крезол, этанол, для которых каталитические константы ($k_i \cdot 10^3$) равны соответственно 3,78, 5,30 и $6,17 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Опытные величины энергии активации каталитических реакций лежат в пределах 18 410—18 850 кал и согласуются (Трайл) со значениями E_A , рассчитанными по уравнению (14). Величина константы для растворов в хлороформе меньше, вероятно, из-за соединения некоторой части бензоилкамфоры с растворителем в мольном отношении 1:2. Этот комплекс выделен в виде кристаллов.

В четыреххлористом углероде пикриловый эфир бензофенона подвергается бекмановской перегруппировке по мономолекулярному механизму



Опытным путем установлено, что энергия активации при этом равна 27 900 кал/моль (Чэпмен). Найдено, что константа первого порядка k_1 изменяется ливейно относительно концентрации катализатора*. Из наклонов прямых, показанных на рис. 3, можно определить константу k_2 по уравнению (25), которое в случае одного катализатора превращается в уравнение

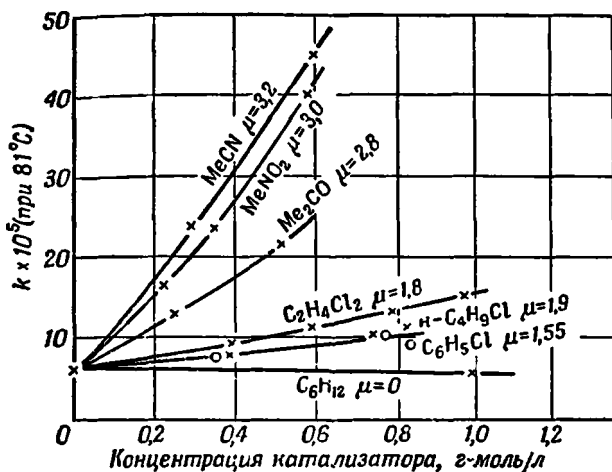
$$k_1 = k_0 + k_2 c. \quad (26)$$

Чэпмен нашел, что неполярные растворенные вещества, такие, как гексан, не оказывают влияния на скорость реакции, а каталитическая активность других веществ увеличивается с ростом их дипольных моментов. Энергии активации E_2 для каталитических процессов (табл. 2 гл. XXIII) согласуются с энергиями активации, рассчитанными по уравнению (14).

Разложение иодистого этилена в четыреххлористом углероде можно рассматривать как некаталитический процесс первого порядка $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{J}_2$, сопровождающийся значительно более быстрым каталитическим процессом второго порядка, осуществляющимся за счет атомов иода $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 + \text{J} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{J}_2 + \text{J}$ (Полиссар). При температурах ниже 420° К некаталитическая составляющая скорости, за исключением начальной стадии реакции, прене-

* Речь идет о катализаторах, указанных на рис. 3. — Прим перев.

брежимо мала по сравнению со второй компонентой. Таким образом, скорость реакции пропорциональна концентрации иодистого этилена и квадратному корню из концентрации молекулярного иода. На основании данных о температурной зависимости k_0 и k_2 были установлены значения энергии активации, равные соответственно 37 500 и 12 500 кал. Последнее значение согласуется



Р и с. 3. Каталитическое действие различных растворенных веществ на бекмановское превращение (по Чэпмену [21]).

с рассчитанным по уравнению (14). Тот же механизм применим к реакции в газовой фазе (Кистяковский). Константы скорости наиболее медленного и наиболее быстрого каталитических процессов различаются при 298° К в $5 \cdot 10^8$ раз и согласуются с уравнением (14).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Для веществ, растворенных в чистой воде, имеется по крайней мере три процесса, которым, согласно уравнению (25), соответствует следующее выражение для константы скорости:

$$k_1 = k_0 + k_{\text{H}^+}c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-}c_{\text{OH}^-}. \quad (27)$$

Здесь c_{H^+} и c_{OH^-} — концентрации ионов водорода и ионов гидроксила; k_{H^+} и k_{OH^-} — константы каталитического действия ионов водорода и гидроксила, а k_0 обычно называется константой каталитического действия воды. Ниже мы будем обозначать ее через k_w . Добавляя к раствору сильно диссоциирующую кислоту, анион которой не оказывает каталитического действия, можно уменьшить концентрацию ионов гидроксила до такой степени, что последний член уравнения (27) не будет играть роли. Тогда

$$k_1 = k_w + k_{\text{H}^+}c_{\text{H}^+}. \quad (28)$$

Аналогично добавляя сильно диссоциирующее основание, катион которого каталитически неактивен, можно уменьшить второй член уравнения (27) настолько, что им можно пренебречь, и получить

$$k_1 = k_w + k_{\text{OH}^-}c_{\text{OH}^-}. \quad (29)$$

Как правило, такой путь позволяет легко измерить обе каталитические константы. Так как $K_W = c_H c_{OH}$, то уравнение (27) можно записать в следующем виде:

$$k_1 = k_W + k_H c_H + k_{OH} K_W / c_H.$$

Согласно этому уравнению, константа первого порядка имеет минимальное значение $k_W + 2k_H c_H = k_W + 2k_{OH} c_{OH}$, когда

$$c_H / c_{OH} = k_{OH} / k_H = c_H^2 / K_W. \quad (30)$$

Это хорошо известное соотношение позволило Вийсу определить ионное произведение воды кинетическим методом. Иногда константой каталитического действия воды k_W можно пренебречь. Тогда для кислых растворов получим

$$k_1 = k_H c_H. \quad (31)$$

Такое соотношение установлено, например, при инверсии тростникового сахара в разбавленных растворах. Для щелочных растворов

$$k_1 = k_{OH} c_{OH}, \quad (32)$$

что, наблюдается, например, при разложении диацетонового спирта. Для реакции diaзоуксусного эфира с водой в кислом растворе найдено, что

$$k_1 = k_W + k_H c_H + k' c_H^2. \quad (33)$$

Каталитическая реакция второго порядка может здесь дополняться реакцией третьего порядка.

Каталитическую константу для ионов водорода часто можно выразить со значительной точностью (в л·моль⁻¹·сек⁻¹) уравнением типа уравнения (1):

$$k_H = A e^{-E_A/RT}. \quad (34)$$

Данные, приведенные в табл. 8, были получены в большинстве случаев при измерении констант скорости в температурном интервале 40°. Константы

Таблица 8

Константы каталитического действия иона водорода

$$k_H = A e^{-E_A/RT} \text{ (в л/моль·сек)}$$

Номер реакции	Реакция	A	E _A , кал/моль
1	CH ₃ COOCH ₃ + H ₂ O → CH ₃ COOH + CH ₃ OH	4,54·10 ⁸	17 230
2	(CH ₃ CO) ₂ O + H ₂ O → 2CH ₃ COOH	3,61·10 ¹⁰	17 280
3	N ₂ CHCOOC ₂ H ₅ + H ₂ O → HOCH ₂ COOC ₂ H ₅ + N ₂	4,33·10 ¹²	17 500
4	α-Глюкоза → β-Глюкоза	3,67·10 ¹¹	19 000
5	CH ₃ COCH ₃ → CH ₂ C(OH)CH ₃	3,94·10 ¹⁰	20 580
6	CD ₃ COOH + H ⁺ → CD ₂ HCOOH + D ⁺	6,3·10 ⁸	26 000

изменяются приблизительно в пределах, найденных для реакций второго порядка между ионами и полярными молекулами (см. табл. 5). Как было показано на опытах с дейтерием, эти каталитические константы являются, вероятней всего, истинными константами реакции второго порядка, при которых оба реагирующих вещества распадаются и в то же время одно из них восстанавливается. Таким образом, термин «катализ» в применении к этим реакциям является до некоторой степени условным. В то время как

эти результаты внешне напоминают результаты, приведенные в табл. 5, их интерпретация, вероятно, не так проста, потому что A и E_A теперь не являются постоянными. Константы первого порядка для реакции 1 табл. 8 с большой точностью описываются уравнением

$$\lg k_H = 33,7664 - 8,5467 \lg T - 4948,64/T. \quad (35)$$

Это указывает на то, что кажущаяся энергия активации уменьшается с ростом температуры:

$$E_A = 22\,635 - 8,5467 RT.$$

Реакции 2, 5 и 6 не исследованы с достаточной точностью, чтобы решить вопрос о постоянстве E_A . Анализ данных для реакции 3 с использованием метода наименьших квадратов дает

$$\lg k_H = 19,4043 - 4,615 \lg T - 4129,8/T, \quad (36)$$

откуда следует, что $E_A = 18\,890 - 4,615 RT$. Здесь изменение E_A невелико, и, возможно, в действительности оно не имеет места, так как уравнение (34) фактически описывает экспериментальные значения более точно, чем уравнение (36). Имеется некоторая вероятность того, что E_A для реакции 4 проходит через минимальное значение при температуре около 296°K , но этот вопрос трудно решить из-за относительно высокого значения константы каталитического действия воды. Очень резко выраженное падение E_A при увеличении температуры наблюдалось в катализированной ионами водорода реакции инверсии тростникового сахара (Мелвин-Хьюз). Этот эффект был подтвержден в многочисленных исследованиях, включая исследования Лейнинджера

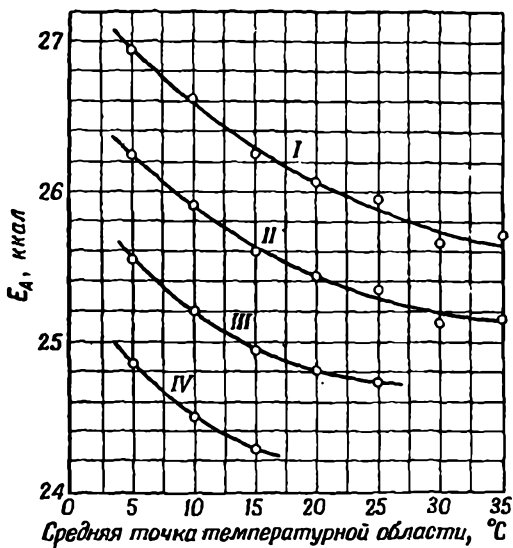
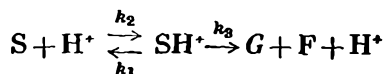


Рис. 4. Влияние температуры на кажущуюся энергию активации гидролиза сахарозы (по Килпатрику);

I — в отсутствие HCl; II — 1 M HCl; III — 2 M HCl; IV — 3 M HCl.

и Килпатрика, результаты которых приведены на рис. 4. Уравнение, содержащее только три константы, неспособно описать опытные данные. Влияние замещения водорода на дейтерий при катализированной мутаротации глюкозы подобно обычно наблюдаемому в газовых реакциях. При $298,16^\circ \text{K}$ k_D/k_H равно 0,64, а $E_D - E_H = 1250$ ккал. Следовательно, можно доказать, что в известной схеме, включающей комплекс иона сахарозы,



общее выражение для каталитической константы

$$k_H = \frac{k_2 k_3}{k_1 + k_3} \quad (37)$$

сводится к $k_H = k_2$ для мутаротации или в водных растворах, или в четыреххлористом углероде. С другой стороны, замещение водорода на дейтерий при

катализируемом гидролизе сахарозы показывает, что $k_D/k_H=1,76$ и $E_D - E_H = -1450$ кал. Таким образом, возможно, что для этих реакций $k_1 \gg k_3$ и, следовательно, $k_H = k_3(k_2/k_1)$. Однако в этом случае осталась бы еще трудность объяснения влияния температуры на энергию активации. Наконец, если бы k_1 и k_3 оказались сравнимыми по величине, но их отношение зависело бы от температуры, то некоторые из аномалий этого хорошо изученного примера гидролиза под действием иона водорода могли бы быть качественно поняты (Мелвин-Хьюз и Бонгоффер). Однако ясно, что теория еще далека от возможности количественного расчета кинетики этих реакций.

Рассмотрим только один пример константы каталитического действия иона гидроксила [уравнение (32)]. Данные Френча и Мэрфи по каталитическому разложению диацетонового спирта в водном растворе под влиянием иона гидроксила позволяют получить уравнение

$$K_{OH} = 1,31 \cdot 10^{11} e^{-18020/RT}, \quad (38)$$

которое можно истолковать с помощью простого механизма, приводящего, согласно уравнению (14) или (17), к правдоподобным диаметрам

сталкивающихся частиц. Однако тщательный анализ данных показывает, что E_A при 25° С равно 17 900 кал/моль, а при 30° С—18 120 кал/моль. Для того чтобы решить, реально ли такое увеличение E_A с ростом температуры или оно связано с ошибкой опыта, реакция была вновь тщательно исследована Ля Мером и Миллер, которые подтвердили, что E_A в этом температурном интервале увеличиваются на 200 кал. Из результатов, приведенных во втором столбце табл. 9, видно, что E_A проходит через максимум при 35° С. Одно из возможных объяснений этих данных заключается в предположении, что стадией, определяющей скорость реакции, является активационное столкновение между ионом гидроксила и молекулой растворителя в присутствии молекулы реагирующего вещества. Тогда, согласно уравнению (73) гл. XVI, можно написать

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{3\pi n_A n_B}{4m_A} (n_B v_B) e^{-E/RT}, \quad (39)$$

где $n_B v_B$ —объемная доля молекул типа В. Применение этого уравнения к рассматриваемой задаче приводит к следующему выражению для константы каталитического действия:

$$k_{OH} = \frac{3\pi n_{OH} v_B}{m_{OH}} e^{-E/RT}, \quad (40)$$

где v_B —парциальный молекулярный объем диацетонового спирта в воде. Если v_B считать не зависящим от температуры, то

$$E_A = E - B. \quad (41)$$

Используя значения B из табл. 8 гл. XVI, получим исправленные энергии активации, приведенные в последнем столбце табл. 9, Ля Мер и Миллер

Таблица 9

Кажущиеся и исправленные энергии активации (в кал/моль) для разложения диацетонового спирта при каталитическом действии ионов OH^- в воде (по данным Ля Мера и Миллер)

$t, ^\circ C$	E_A	B	E_A+B
5	15 840	4870	20 710
10	16 280	4590	20 870
15	16 650	4400	21 050
20	16 920	4220	21 140
25	17 140	4060	21 200
30	17 240	3920	21 160
35	17 280	3770	21 050
40	17 140	3640	20 780
45	16 720	3510	20 230

нашли, что эта трактовка дает хорошее согласие с опытными данными. Уравнение (40) представляет собой попытку учета, несомненно, аномального характера молекулярных столкновений в водных растворах. И, хотя это уравнение слишком просто по форме, чтобы быть точным, им все же можно пользоваться. Следует упомянуть, что Райхер (1885 г.) нашел для константы скорости реакции второго порядка между водными этилацетатом и ионом гидроксидов формулу (размерность k_2 л·моль⁻¹·сек⁻¹)

$$\lg k_2 = 2,75 + 0,00754T - 1780/T,$$

из которой также следует, что E_A увеличивается с температурой.

Опыты показывают, что разность между кажущейся энергией активации E_H реакции, катализированной ионом водорода, и кажущейся энергией активации E_{OH} той же реакции, катализированной ионом гидроксидов, составляет примерно 6000 кал. Несколько предсказаний, основанных на этом эмпирическом правиле, было подтверждено опытными данными. Так как $E_H - E_{OH}$ близко к половине теплоты диссоциации воды, то легко можно вывести количественное выражение для температурной зависимости рН водных систем в случаях, когда скорость гидролиза имеет свое минимальное значение [уравнение (30)].

Если в качестве катализаторов используются слабые кислоты или основания, то раствор содержит недиссоциированные молекулы, которые также могут ускорять реакцию. Таким образом, при каталитическом гидролизе некоторых эфиров и при каталитической энोलизации различных кетонов константу скорости в присутствии слабой кислоты HA можно записать следующим образом:

$$k_1 = -(1/c)(dc/dt) = k_W + k_{HCN} + k_{ONCOH} + k_{HACNA} + k_{ACA},$$

где A обозначает анион. Невозможно заранее сказать, какая из реакций ускоряется только ионами водорода, а какая — кислотами в общем смысле. т. е., согласно Лаури и Бренстеду, любым соединением, которое может диссоциировать с образованием иона водорода. Бренстед (1928 г.) нашел, что каталитическая константа следующим образом связана с константой диссоциации кислоты:

$$k_A = aK_A^\alpha, \quad (42)$$

где a и α являются константами, не зависящими от температуры. Соответствующее соотношение

$$k_B = bK_A^{-\beta} \quad (43)$$

справедливо для катализа основаниями. В уравнении (43) K_A — константа диссоциации кислоты, из которой образуется основание. Это эмпирическое соотношение отвечает логарифмической зависимости (n — целое число), приведенной для примера на рис. 5. Применяя эти соотношения к выражению, содержащему энергию, можно предположить, хотя и без прямого экспериментального подтверждения, что a и α в кислотном катализе, а b и β при катализе основаниями не зависят от температуры. Тогда

$$E_A = E_a + \alpha \Delta H_A \quad (44)$$

и

$$E_B = E_b - \beta \Delta H_A, \quad (45)$$

где E_A и E_B — энергии активации по Аррениусу для каталитических реакций, ΔH — увеличение теплосодержания, сопровождающее диссоциацию кислоты, и E_a и E_b — соответствующие постоянные. Применяя соотношение (44) к катализу ионами водорода, для которого ΔH_A , очевидно, равно нулю,

можно видеть, что E_a фактически равно E_H , так что

$$E_A = E_H + \alpha \Delta H_A. \quad (46)$$

Иначе говоря, энергия активации реакции, катализируемой недиссоциированной кислотой, превышает энергию активации той же реакции, катализированной ионом водорода, на величину, пропорциональную энергии диссоциации кислоты. Для этого факта Хориути и Поляни (1935 г.) предложили объяснение в рамках общей теории сил, удерживающих протон в молекуле воды и в молекулах других оснований. Применяя соотношение (45) к катализу молекулами воды, для которого ΔH_A снова равно нулю, можно видеть, что $E_a = E_W$, так что

$$E_B = E_W - \beta \Delta H_A. \quad (47)$$

Комбинируя уравнение (46), найденное для катализа ионами водорода и молекулами воды, с уравнением (47), применимым к катализу ионами гидроксила и молекулами воды, получим

$$\frac{E_H - E_{OH}}{\Delta H_W} = \beta - \alpha. \quad (48)$$

Ранее было показано, что отношение, стоящее в левой части этого уравнения, равно 0,45 для значительного числа реакций; отсюда в очень грубом приближении

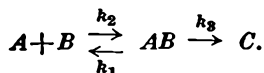
$$(\beta - \alpha) \approx 1/2, \quad (49)$$

что согласуется с обычно наблюдаемым соотношением $\beta > \alpha$. Два случая вызывают особый интерес: первый, когда $\alpha = \frac{1}{2}$ и $\beta = 1$, т. е. $E_{OH} = E_b - \Delta H_W$,

и второй, когда $\beta = \frac{1}{2}$, $\alpha = 0$, т. е. когда кислотный катализ отсутствует. Следовательно, можно предсказать, что β близко к 0,5 для реакций, которые, подобно каталитическому гидролизу трихлоруксусных эфиров, нечувствительны к ионам водорода*.

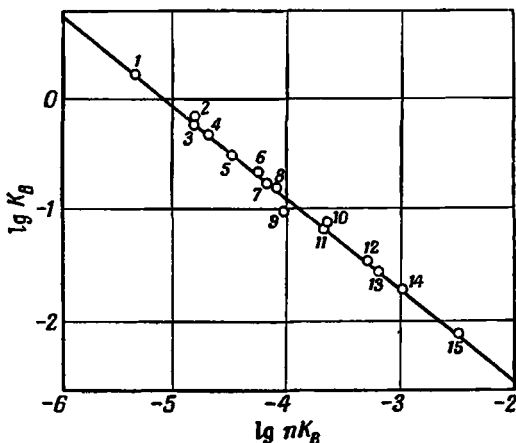
ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрим соединение двух ионов A и B с образованием комплексного иона AB , который может или снова диссоциировать на ионы, или подвергнуться химическому превращению:



В случае, когда вероятность химического превращения комплекса много меньше вероятности его диссоциации ($k_3 \ll k_1$), химическая реакция не будет влиять на равновесие. Константу этого равновесия можно выразить через

* Более подробно см. [12].



Р и с. 5. Общий основной катализ при разложении пиптрамида.

1 — янтарная (2); 2 — яблочная (2); 3 — пропиевая; 4 — уксусная; 5 — янтарная (1); 6 — фенилуксусная; 7 — бензойная; 8 — винная (2); 9 — шавелевая (2); 10 — муравьиная; 11 — яблочная (1); 12 — винная (1); 13 — фталевая; 14 — салициловая; 15 — фосфорная.

активности a и коэффициенты активности γ в виде

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB}}{c_A c_B} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}.$$

Предполагается, что скорость распада комплекса на продукты реакции пропорциональна концентрации комплекса, а не его активности. Следовательно,

$$+\frac{dc_C}{dt} = -\frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 c_{AB} = k_3 K c_A c_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{AB}).$$

Отсюда наблюдаемая на опыте константа скорости бимолекулярной реакции будет равна

$$k = \frac{1}{c_A c_B} \frac{dc_C}{dt} = k_3 K (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{AB})$$

или, поскольку при бесконечном разведении все коэффициенты активности становятся равными единице,

$$k = k^0 (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{AB}). \quad (50)$$

В гл. XVIII показано [уравнение (97)], что для водных растворов при концентрациях около 1 миллимоля на литр логарифм коэффициента активности иона равен $\ln \gamma_i = -Bz_i^2 \sqrt{j}$, где B зависит от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя, z_i — электровалентность, а j — ионная сила. Замечая, что для рассматриваемой кинетической схемы $z_{AB} = z_A + z_B$, получим

$$\lg(k/k^0) = (2B/2,303) z_A z_B \sqrt{j}. \quad (51)$$

Это уравнение является известным уравнением Бренстеда (1922 г.). Для воды при 298,16°K численное значение $2B/2,303$ близко к единице [уравнение (98) гл. XVIII], так что

$$\lg(k/k^0)_{H_2O, 298,16^\circ} = z_A z_B \sqrt{j}. \quad (52)$$

Приблизительно целочисленные коэффициенты наклона, которые должны получаться при этих условиях по теории Бренстеда, были найдены для целого ряда реакций, как это можно видеть из кривых на рис. 6, построенных по данным Ливингстона (1930 г.). Уравнение (52) можно использовать для определения валентности присоединяющегося иона. Этим путем Вильямс (1944 г.) показал, что при нитровании некоторых производных бензола в присутствии серной кислоты таким ионом является NO_2^+ , образующийся при необычной диссоциации азотной кислоты как основания по реакции $HNO_3 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$. Другой вывод уравнения (52) дан Бьеррумом. Христиансен (1924 г.), Скэтчард (1932 г.) и другие разработали статистическую теорию ионных реакций; некоторые из аспектов этой теории рассмотрены ниже.

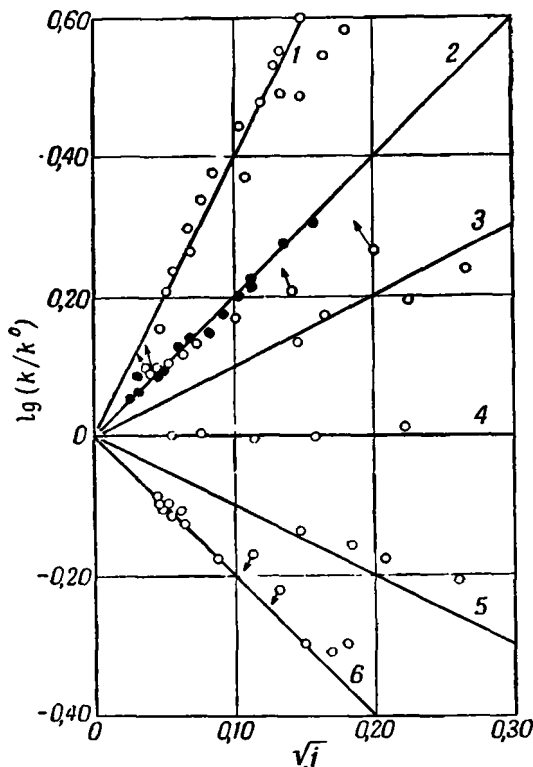
Предположим, что химическое взаимодействие между двумя ионами наступает в том случае, когда центры их зарядов сближаются на расстояние r и когда ионы обладают суммарной энергией, равной или превышающей E . Предположим далее, что полная энергия активации E состоит из компоненты E_n , о которой ничего неизвестно, и электростатической компоненты E_e , для которой в разбавленных растворах можно использовать выражение Дебая и Хьюкеля (гл. XVIII). Тогда, используя величину заряда протона e и другие величины, которые уже были определены, получим

$$E = E_n + E_e = E_n + \frac{z_A z_B e^2}{Dr} (1 - \kappa r). \quad (53)$$

Константу скорости реакции второго порядка можно записать в виде

$$k_2 = Z_0 e^{-E/kT} = Z_0 e^{-E_n/kT} e^{-\frac{z_A z_B e^2 \kappa}{D r k T} (1 - \kappa r)} \quad (54)$$

где Z_0 — стандартное число столкновений. Если основной интерес представляет изотермическая зависимость константы скорости от концентрации



Р и с. 6. Влияние ионной силы на скорость ионных реакций.

- 1 — $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{HgBr}_2$
- 2 — $\text{CH}_3\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_5\text{COO}^{2-} + \text{Br}^-$
(кружки); $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ (точки)
- 3 — $[\text{NO}_2=\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5] + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 4 — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 5 — $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$
- 6 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Br}^-$

электролита, то можно легко сгруппировать все члены, не включающие κ , и обозначить их через k^0 . Тогда

$$k_2 = k_2^0 e^{-\frac{z_A z_B e^2 \kappa}{D r k T}} \quad (51a)$$

Это уравнение представляет собой уравнение Бренстеда [уравнение (51)], записанное в другой форме. Дифференцируя уравнение (54) по температуре при постоянных давлении и ионной силе, рассматривая Z_0 как константу и допуская, что κ является функцией температуры и диэлектрической проницаемости для кажущейся энергии активации, получим следующее

выражение:

$$E_A = E_n + \frac{z_A z_B e^2}{Dr} (1 - LT) \left(1 - \frac{3}{2} \kappa r \right), \quad (55)$$

где L — постоянная Абега (табл. 20 гл. XVIII). Неизвестную величину E_n можно вычислить по уравнениям (53) и (55), что приводит к выражению

$$k_2 = Z_0 e^{-E_A/kT} e^{-\frac{z_A z_B e^2 L}{Dr}} e^{-\frac{z_A z_B e^2 \kappa}{2DkT} (1 - 3LT)}, \quad (56)$$

Это статистическое выражение константы скорости реакций второго порядка между ионами можно сравнить с эмпирическим уравнением

$$k_2 = Ae^{-E_A/kT}. \quad (57)$$

Совместное влияние температуры и концентрации измерено с достаточной точностью, допускающей полную проверку уравнений (55) и (56), только в нескольких работах. Ограничимся вначале сравнением экспериментальных величин A , относящихся к бесконечно разбавленным растворам. Так как в этом случае κ равно нулю, то

$$A = Z_0 e^{-z_A z_B e^2 L / Dr}. \quad (58)$$

Вычисляя Z_0 по уравнению для числа столкновений в газе [уравнение (14)] и используя экспериментальные значения A , получим критические межионные расстояния, приведенные в последнем столбце табл. 10. Среднее значение r равно 2,24 Å. Однако эти данные не в одинаковой мере пригодны или точны благодаря наличию побочных реакций, как это имеет место в реакции между

Таблица 10

Критические межионные расстояния для некоторых реакций в воде

Реакция	Валентность		A/Z ₀	r, Å (расчитанные значения)
	z _A	z _B		
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ + CNS ⁻	+3	-1	1,09·10 ⁸	1,56
[Co(NH ₃) ₆ Br] ²⁺ + OH ⁻	+2	-1	1,39·10 ⁸	1,36
NH ₄ ⁺ + CNO ⁻	+1	-1	3,83·10 ¹	2,63
XH ⁺ + Br ⁻	+1	-1	2,46·10 ¹	3,00
XH ⁺ + Cl ⁻	+1	-1	4,76·10 ¹	2,49
ClO ⁻ + ClO ⁻	-1	-1	3,19·10 ³	1,67
ClO ⁻ + ClO ₂ ⁻	-1	-1	2,83·10 ⁻³	1,64
C ₆ H ₅ C ≡ CCOO ⁻ + J ₂ ⁻	-1	-1	4,83·10 ⁻⁴	1,31
CH ₂ J·COO ⁻ + CN ⁻	-1	-1	6,96·10 ⁻³	1,94
CH ₂ J·COO ⁻ + CNS ⁻	-1	-1	2,19·10 ⁻³	1,57
CH ₂ ClCOO ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻	-1	-2	3,92·10 ⁻⁵	1,89
CH ₂ BrCOO ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻	-1	-2	7,64·10 ⁻³	3,94
YCl ₂ ⁻ + OH ⁻	-2	-1	1,95·10 ⁻⁵	1,68
YBr ₂ ⁻ + OH ⁻	-2	-1	1,27·10 ⁻⁵	1,61
YJ ₂ ⁻ + OH ⁻	-2	-2	4,30·10 ⁻⁶	1,48
[Co(NH ₃) ₅ Br] ²⁺ + Hg ²⁺	+2	+2	4,30·10 ⁻⁴	4,96
AsO ₃ ³⁻ + TeO ₄ ²⁻	-2	-2	6,77·10 ⁻⁶	3,23
S ₂ O ₄ ²⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻	-2	-2	6,07·10 ⁻⁸	2,31

X — хлорацетанид; Y — тетрахлорфенолсульфонафталин.

J_3^- и фенилпропионат-ионом. Наиболее свободны от осложнений, вероятно, реакции превращения цианата аммония в мочевины и замещения Br^- в бром-ацетат-ионе на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; для этих реакций получены точные данные. Критическое межпопное расстояние можно определить и другими путями. Если, например, продифференцировать уравнение (55) по температуре при постоянной ионной силе и подставить соответствующие численные значения констант для воды при $298,16^\circ \text{K}$, то можно найти, что температурный коэффициент E_A равен

$$\left(\frac{dE_A}{dT}\right)_j = \left(-\frac{25,8}{r(A)} + 0,86 \sqrt{j}\right) z_A z_B \text{ кал/моль} \cdot \text{град.} \quad (59)$$

Из среднего опытного значения $-15,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, полученного Ля Мером и Камнером для реакции между тиосульфатом и бром-ацетатом ($z_A z_B = 2$), r равно $3,31 \text{ \AA}$, что достаточно хорошо согласуется со значением, приведенным в табл. 10. Для реакций в том же растворителе и при той же температуре уравнение (55) дает следующее соотношение между кажущейся энергией активации и ионной силой:

$$E_A = E_A^0 + 800 z_A z_B \sqrt{j} \text{ кал/моль.}$$

Установлено, что это уравнение применимо к нескольким реакциям, приведенным в табл. 10.

Если при дифференцировании уравнения (54) по температуре при постоянных давлении и ионной силе путем изменения среды также поддерживать постоянной D , то можно найти

$$E_D = kT^2 \left(\frac{d \ln k_2}{dT}\right)_{P, \kappa, D} = E_n + \frac{z_A z_B e^2}{Dr} \left(1 - \frac{3}{2} \kappa r\right).$$

К этому выражению, очевидно, сводится уравнение (55), когда $L=0$. Вычитая, получим

$$E_D - E_A = \frac{z_A z_B e^2 LT}{Dr} \left(1 - \frac{3}{2} \kappa r\right).$$

Это уравнение было подтверждено опытами Эймиса [5] для целого ряда реакций.

Если бы реагирующие ионы и образующийся из них комплексный ион были сферическими, то для разработки более сложной теории можно было бы использовать уравнение (94) гл. XVIII, но такая модель мало правдоподобна. Как можно видеть из сказанного выше, теория кинетики реакций между ионами в водных растворах разработана в деталях. Относительно небольшая работа проведена по ионным реакциям в других растворителях; были предприняты, например, попытки оценить E_A .

ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ С ДАВЛЕНИЕМ

До сих пор не представляется возможным предсказать влияние внешнего давления на скорость химического превращения в растворе. Однако экспериментальные результаты можно качественно объяснить на основе принципа Ле Шателье. Так, например, если с увеличением давления возрастает скорость реакции, то объем активных молекул меньше объема неактивных. Большинство исследованных до сих пор реакций ускоряется при повышении давления. Следовательно, можно сделать вывод, что объем активного комплекса в общем случае меньше суммы объемов исходных веществ в их устойчивых состояниях (Эванс и Поляни). Данные Ротмунда (рис. 7) показывают, что логарифм константы скорости изменяется линейно с давлением. Отрицательное влияние давления на каталитическую инверсию тростнико-

вого сахара было впервые установлено Рентгеном. Позднее Ньюит и Вассерман, Гибсон, Фаусет и Перрен изучили значительное число реакций в растворах при давлениях до 12 000 атм. За исключением немногих случаев, была подтверждена линейная зависимость между k и P , впервые установленная Мёсфельдом. Сущность теоретического объяснения, данного Эвансом и Поляни, можно понять при несколько более широком рассмотрении теории Ван-Лаара по сравнению с выводом, данным в гл. XVII.

Химический потенциал компонента 2 в бинарной жидкой смеси равен

$$\mu_2 = -kT \ln f_2 + kT \ln x_2 + u_2^0 + Pv_2 + x_1^2 \Delta u^0, \quad (\text{XVII}, 37)$$

а для чистого компонента при той же температуре и давлении

$$\mu_2^0 = -kT \ln f_2 + u_2^0 + Pv_2^0.$$

Отсюда

$$\mu_2 = \mu_2^0 + kT \ln x_2 + P(v_2 - v_2^0) + x_1^2 \Delta u^0.$$

Для активированных молекул той же природы и в том же растворе при тех же температуре и давлении получим

$$\mu_2^* = \mu_2^0 + kT \ln x_2^* + P(v_2^* - v_2^0) + x_1^2 \Delta u^0 + \varepsilon,$$

где ε — добавочная внутренняя энергия одной активной молекулы и v_2^* — ее парциальный молекулярный объем при температуре и давлении системы. В разбавленном растворе x_1 приблизительно равно единице в обоих случаях, и можно принять отношение мольных долей активных и нормальных молекул растворенного вещества равным отношению их концентраций. Так как условием равновесия является равенство μ_2 и μ_2^* , то

$$n_2^*/n_2 = e^{-\varepsilon/kT} e^{-P(v_2^* - v_2)/kT}.$$

Если вероятность того, что активированная молекула прореагирует в течение 1 сек, равна ν , то число молекул, разлагающихся в 1 см³ за 1 сек, составит $n^*\nu$, а логарифм константы скорости реакции

Рис. 7. Влияние давления на скорость каталитического гидролиза в водном растворе.

Верхняя кривая: гидролиз метилацетата при каталитическом действии однонормальной соляной кислоты при 14° С. Нижняя кривая: гидролиз сахарозы при каталитическом действии однонормальной соляной кислоты.

первого порядка для химического превращения будет определяться уравнением

$$\ln k_1 = \ln \nu - \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{P(v_2^* - v_2)}{kT} = \ln \nu - \frac{E}{RT} - \frac{P(V_2^* - V_2)}{RT}. \quad (60)$$

Таким образом, если ν не зависит от давления, то, опуская индекс 2, можно записать

$$k_1 = k_1^0 e^{-P(V^* - V)/RT}. \quad (61)$$

Это соотношение называют уравнением Мёсфельда. Применяя это уравнение, можно графическим методом по зависимости k_1 от P найти разность парциальных мольных объемов V^* и V активных и нормальных молекул. Некоторые данные приведены в табл. 11, где ΔV_c для реакций второго порядка представляет собой разность между V^* и суммой парциальных мольных объемов двух исходных реагирующих веществ.

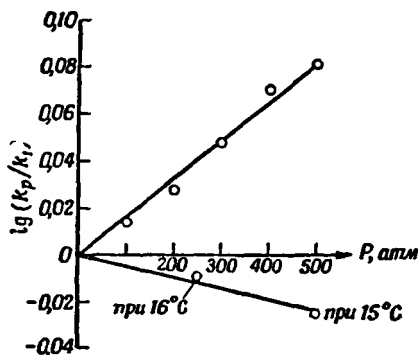


Таблица 11

Влияние давления на константы скорости реакций в растворах при 298,1° К

Реакция	Растворитель	ΔV_c , см ³ /г-моль	$\frac{k_{2000 \text{ атм}}}{k_1 \text{ атм}}$
Димеризация циклопентадиена	Жидкость	-21,8	5,98
$C_6H_8N + C_2H_6J$	$(CH_3)_2CO$	-15,8	3,64
$(CH_3CO)_2O + C_2H_6OH$	C_2H_6OH	-16,1	3,73
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	H_2O	-10,2	2,30
$C_2H_6J + C_2H_6O^-$	C_2H_6OH	-4,1	1,40
$(CH_3)(C_8H_8)(C_6H_5)(C_8H_5CH_2)NBr$	$CHCl_3$	+3,3	0,76

Независимость ν от давления для реакций первого порядка или Z_0 для реакций высших порядков является предположением, которое не всегда может оправдаться. Дифференцируя уравнение (60) по давлению, имеем

$$\left(\frac{d \ln k_1}{dP}\right)_T = \left(\frac{d \ln \nu}{dP}\right)_T - \frac{(V^* - V)}{RT} - \frac{P}{RT} \left[\frac{d(V^* - V)}{dP}\right]_T \quad (62)$$

Данные по сжимаемости растворов позволяют с уверенностью пренебречь последним членом в сравнении со вторым; наиболее важен первый из остающихся членов. Гибсон, Фаусет и Перрен нашли следующие константы для реакции Гехта в этиловом спирте:

$$\text{при } 1 \text{ атм } k_2 = 2,13 \cdot 10^{11} e^{-20740/RT};$$

$$\text{при } 2980 \text{ атм } k_2 = 3,72 \cdot 10^{11} e^{-20800/RT}.$$

Они пришли к выводу, что при измеренных давлениях влияние повышения давления почти полностью сводится к увеличению числа столкновений.

Кажущиеся энергии активации при постоянном объеме и постоянном давлении определяются уравнениями

$$E_V = RT^2 (d \ln k / dT)_V \text{ и } E_P = RT^2 (d \ln k / dT)_P.$$

Последняя обычно обозначается символом E_A . Чтобы найти их связь между собой, можно поступить так же, как и при выводе уравнения (47) гл. XVI, и в результате получить, как это сделали Эванс и Поляни, следующее выражение:

$$E_V = E_P + \frac{RT^2}{\beta} \left(\frac{d \ln k}{dP}\right)_T, \quad (63)$$

где α — коэффициент расширения при постоянном давлении, а β — коэффициент изотермической сжимаемости.

Таблица 12

Постоянные уравнения Аррениуса A_P , E_P и A_V , E_V для димеризации жидкого циклопентадиена

P, атм	E_P	$\frac{RT^2}{\beta} \left(\frac{d \ln k}{dP}\right)_T$	E_V	$\lg A_P$	$\lg A_V$
	ккал/моль			A в л/моль·сек	
1	16,6±0,4	4,1	20,7±0,7	6,1±0,3	9,2±0,5
1000	17,7±0,4	1,4	19,1±0,8	7,4±0,3	8,1±0,5
3000	18,6±0,4	1,1	19,7±0,7	8,8±0,3	8,8±0,5

Это уравнение было использовано Ньюитом и Вассерманом при описании кинетики димеризации циклопентадиена в жидкой фазе. Полученные результаты приведены в табл. 12. Авторы пришли к выводу, что в противоположность E_P и A_P , которые заметно увеличиваются с ростом давления, зависимость энергии активации E_V и A_V от давления не превышает ошибок опытов. Связь между E_P и E_V можно выразить другими способами. Например, комбинируя уравнения (63) и (61), получим

$$E_V = E_P - (T\alpha\Delta V_c/\beta). \quad (64)$$

Поскольку ΔV_c обычно отрицательно, E_V , как правило, превышает E_P . Введя кинетическое давление $\pi = T\alpha/\beta$, получим другое полезное соотношение:

$$E_V = E_P - \pi\Delta V_c. \quad (65)$$

Табл. 13 показывает применимость уравнения (64) к системе, для которой при постоянном E_P , равном 14 390 кал, $E_V = 12\,384 + 12,6T$. Такие уточнения наблюдаемых энергий активации весьма существенны.

Таблица 13

Разность между E_P и E_V для реакции между пиридином и нодистым этилом в ацетоне

Т, °К	$\alpha \times 10^3$, град ⁻¹	ΔV_c , см ³ /моль	$\beta \times 10^{10}$, см ² /дин	$E_V - E_P$, кал/г·моль
303,1	1,5085	-16,4	0,990	1809
313,1	1,5315	-17,6	1,035	1944
323,1	1,5545	-18,6	1,080	2066
333,1	1,5775	-19,6	1,125	2188

В водных растворах $E_V - E_P$ не так велико, а именно составляет +207 кал для гидролиза метилацетата и -59 кал для гидролиза сахарозы.

Влияние давления на все изученные до сих пор реакции второго порядка в растворах заключается в изменении скорости реакции и вязкости раствора в одном и том же направлении. Это утверждение справедливо для инверсии тростникового сахара (табл. 14), хотя при низкой температуре давление понижает скорость, а при высокой увеличивает ее.

Таблица 14

Значения относительных вязкостей водных растворов тростникового сахара при различных давлениях и относительных скоростей инверсии

P, атм	При 15° С		При 25° С		При 35° С		При 45° С	
	η_P/η_1	k_P/k_1	η_P/η_1	k_P/h_1	η_P/η_1	k_P/h_1	η_P/η_1	k_P/k_1
1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
500	0,96	0,94	1,01	1,02	1,03	1,03	1,03	1,04
1000	—	—	1,04	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06
1500	—	—	1,07	1,05	1,07	1,06	1,08	1,06

При постоянной температуре скорость реакции при всех давлениях линейно связана с вязкостью.

ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Использовавшиеся до сих пор выражения для числа молекулярных столкновений были выведены для несжимаемых сфер в газовых системах [уравнения (85), (87), (89) гл. II], и они не могут быть точными для столкновений между несферическими молекулами в растворе. Сравнение постоянной A в уравнении $k_2 = A \exp(-E_A/RT)$ для бимолекулярных реакций в газовой фазе и в растворе показывает, что она только незначительно изменяется в зависимости от растворителя. Следовательно, если выражения кинетической теории справедливы для столкновений в газах, они должны быть с той же степенью приближения справедливы и для столкновений между молекулами растворенного вещества. Этот вывод признается всеми, кто проводил исследования реакций второго порядка в двух фазах. Гиншельвуд и Мелвин-Хьюз нашли, что разложение монооксида хлора и сенсбилизированное хлором разложение озона имеют почти одинаковые скорости в газовой фазе и в четыреххлористом углероде. Однако эти процессы протекают не без осложнений. Фаркаш и Гарбатский установили, что скорость превращения параводорода в ортоводород при каталитическом воздействии молекул кислорода не зависит от растворителя. Вассерман установил, что множитель A для реакции между акролеином и циклопентадиеном в газовой фазе тот же, что и для реакции в бензоле, хотя кажущаяся энергия активации отличается на 1500 кал. Курм и Роллефсон [13] показали, что константа скорости реакции второго порядка, определяющая скорость тушения флуоресценции β -нафтиламина четыреххлористым углеродом в циклогексане и изооктане, приблизительно в четыре раза выше, чем в газовой фазе, и что A имеет одинаковый порядок величины в трех системах.

Миллер и Виллард [14] пришли к аналогичному выводу при изучении реакции между атомарным бромом и CCl_3Br . Только одна молекула из каждых 400 молекул Br_2 , поглотивших фотоны, избегает первичной рекомбинации внутри оболочки из растворителя. Как подчеркнули Франк и Рабинович, этот процесс является характерным для фотохимического распада и в растворе и в газовой фазе.

Таким образом, в то время как имеется несомненное различие между скоростями фотохимических реакций в двух системах, скорость последующей термической реакции между атомом брома и вторым растворенным веществом оказывается не зависящей от растворителя. Более сложное решение той же самой проблемы дается в работе Лаури и Трайла по мутаротации бериллиевой соли бензоилкамфоры в четыреххлористом углероде. Наконец, уравнение (58) без изменения и с одним и тем же значением Z_0 можно применять к двум ионным реакциям различных ионных типов в общем растворителе. Используя экспериментальные значения A и решая уравнение относительно Z_0 , получим результаты, которые снова согласуются с полученными из уравнения для числа столкновений в газе.

Кинетика коагуляции и тушения флуоресценции настолько хорошо описывается уравнением Смолуховского [уравнение (63) гл. XXIII], что на первый взгляд кажется возможным вообще принять его в качестве стандартной формулы для числа столкновений в случае реакций второго порядка. После введения фактора Больцмана и числа $N_0/1000$ константу скорости реакций второго порядка можно было бы определять по уравнению

$$k_2 = \frac{N_0}{1000} \frac{v k T}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} e^{-E/RT} \text{ л./моль} \cdot \text{сек.} \quad (66)$$

Если бы энергия E выражалась только двумя квадратичными членами, а скорость реакции представляла собой просто скорость, с которой в процессе диффузии центры активированных молекул сближаются на расстояние $r_A + r_B$

одна от другой, то применение этого уравнения оказалось бы оправданным. Однако на практике оно не используется, так как при описании химических реакций, требующих заметных энергий активации, оно менее точно, чем выражение (14), даваемое кинетической теорией. Свидетельством правильности последнего уравнения является линейная зависимость $\ln(k_2/T^{1/2})$ от $1/T$. Такая проверка была проведена по данным Гехта и Конрада, причем было найдено, что $E = 18\,970$ кал/моль — значение, которое в более поздних работах подтверждено в пределах 100 кал. Уравнение (66) можно проверить графически по зависимости $\ln(k_2\eta/T)$ от $1/T$. Используя те же данные и значения вязкости, приведенные в табл. 3, получим непрерывную кривую, а не прямую линию, причем изгиб кривой указывает на увеличение E с ростом T .

Вопреки иногда высказываемым мнениям кинетическая теория газов не позволяет установить определенной связи между числом столкновений и вязкостью η , так как применение уравнений гл. II к столкновениям сферических молекул одного вида приводят к выражениям, согласно которым число столкновений может быть как прямо, так и обратно пропорционально вязкости:

$$Z = \frac{4kTn^2}{\pi\eta} = \frac{4\pi^2\sigma^4\eta n^2}{m}$$

Исключая η , получим чаще применяемое выражение для числа двойных столкновений, а решая относительно η , снова придем к уравнению вязкости Чэпмена.

Причина того, что уравнение Смолуховского, справедливое для столкновений между коллоидными частицами или между электронвозбужденными и нормальными молекулами растворенных веществ, явно неприменимо к столкновениям, приводящим к химическим реакциям, связана, вероятно, с величиной энергии активации этих процессов. В явлениях тушения флуоресценции, коагуляции коллоидов и в некоторых гетерогенных процессах для протекания процесса необходима относительно небольшая энергия. Эта кинетическая энергия используется молекулой растворенного вещества для выхода из окружающей ее оболочки, состоящей из молекул растворителя, а также на медленную диффузию к ближайшему партнеру.

Другая картина будет наблюдаться, если при активирующих столкновениях молекулы обладают значительной кинетической энергией. Так как опытная энергия активации (постоянная E_A в уравнении Аррениуса) обычно значительно превышает теплоту испарения растворенного вещества, то активные молекулы растворенного вещества могут передвигаться в жидкости по крайней мере так же свободно, как в газовой фазе. Относительно небольшой энергетический барьер, преодолеваемый молекулами при переходе от одной сольватной оболочки к другой, составляет только небольшую долю общей энергии активации. Остается открытым вопрос о характере движения реагирующих химических молекул и об отличии этого движения от движения молекул при диффузии и других физических процессах [6]. Подробно этот вопрос рассмотрел Христиансен [15].

Согласно уравнению (66), кажущаяся энергия активации в большинстве растворителей должна уменьшаться с ростом температуры. Этот эффект наблюдается, например, при каталитической инверсии сахарозы в водном растворе. Однако если эти данные сопоставить с уравнением (66), то становится ясным, что температурное изменение вязкости среды в лучшем случае может только уменьшать — dE_A/dT до 52 ± 20 . Даже если бы уравнение (66) было правильным, то все же оставалось бы заметное изменение, которое должно объясняться другим путем. По-видимому, опытные данные по некаталитическому гидролизу метилгалогенов, при котором обнаружен аналогичный эффект, указывают на необходимость совершенно другого объяснения [16].

В этих реакциях кажущаяся энергии активации сначала уменьшается с ростом температуры, а затем проходит через минимум. В том же температурном интервале парциальное мольное теплосодержание растворенного вещества, сравненное с нулевым значением теплосодержания кристаллического галогена при абсолютном нуле, сначала увеличивается, а затем проходит через максимум. Эти результаты согласуются с той точкой зрения, по которой истинная теплота активации, являясь верхним пределом парциального мольного теплосодержания растворенного вещества, оказывается абсолютной константой. Сложное изменение кажущейся теплоты активации с температурой было бы тогда связано с различием уровней, на которых находились до активации нормальные молекулы. Для того чтобы определить зависимость константы скорости реакции второго порядка от температуры в общем виде, можно использовать любое из двух уравнений:

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} k_2 &= Ae^{-E_A/RT} \\ k_2 &= Z_0 e^{-E/RT}, \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

первое из которых эмпирическое, а второе теоретическое. A и E_A обычно являются функциями температуры. В очень простых реакциях величина A может быть пропорциональна $T^{1/2}$ и в небольшом температурном интервале может считаться постоянной. Второе уравнение допускает, что химическая реакция происходит только при столкновениях молекул, обладающих по меньшей мере энергией, равной E . Некоторые простые примеры определения Z_0 уже приводились в этой главе. Можно рассмотреть еще один пример — вывод Пельцера и Вигнера для реакций между атомами и двухатомными молекулами [уравнение (143) гл. XXII]; из этого уравнения можно видеть, что Z_0 зависит от масс атомов, числа симметрии, межъядерных расстояний в критическом комплексе и в устойчивой молекуле и от частот всех межъядерных движений в критическом комплексе и в исходных молекулах. Когда в реакции участвует более трех атомов, Z_0 может включать еще один множитель, зависящий от способа распределения энергии между различными видами молекулярных движений. Кроме двух имеющихся возможностей — безоговорочного принятия чисто эмпирической величины A или попытки вывода теоретического выражения для Z_0 , которое, как известно, чрезвычайно сложно для большинства реакций, — существует и третья: можно пойти на компромисс, видоизменить, например, выражение для Z_0 , основанное на модели молекул в виде несжимаемых сфер, так, чтобы оно учитывало форму и другие характеристики реагирующих молекул. Таким образом, например, при изучении реакций между симметричным ионом X^- и рядом молекул с прямой цепью типа $H(CH_2)_nCH_2Y$ можно вывести выражение для числа ионов X^- , которые приближаются к концевой полярной группе — CH_2Y с определенного направления, учитывая при этом то, что вероятность такого приближения зависит от величины угла между направлениями линии центров и полярной оси. Таким путем можно исключить из рассмотрения длину молекулы, а у конца ее, подверженного атаке, провести энергетические поверхности, симметричные относительно оси. Расстояние $r_A + r_B$ в модели несжимаемых сфер можно тогда заменить критическим расстоянием r , которое равно среднему расстоянию между центрами иона и диполя для всех приводящих к реакции столкновений [17]. Число столкновений можно определить также для растворенных веществ, молекулы которых имеют цилиндрическую форму [18].

При изучении реакций второго порядка в растворах Эйринг отказался от какого-либо сложного уравнения для числа столкновений, а воспользовался эмпирическим уравнением $k_2 = A \exp(-E_A/RT)$, переписав его в форме $k_2 = (kT/h)(Ah/kT) \exp(-E_A/RT) = (kT/h) \exp(\Delta S^*/R) \exp(-E_A/RT)$,

где ΔS^* , которое, очевидно, равно $R \ln (Ah/kT)$, рассматривается как «энтропия активации». Чтобы оценить, что подразумевается под такой формой выражения опытных результатов, перепишем уравнение Аррениуса в следующем виде:

$$k_2 = Ae^{-E_A/RT} = Be^{\ln(A/B)}e^{-E_A/RT}, \quad (68)$$

где B — некоторый множитель. Условие Эйринга эквивалентно допущению, что B равно kT/h . Учитывая, что E_A можно приближенно отождествить с ΔH^* , т. е. с увеличением теплосодержания при превращении нормальных молекул в критически активированные, бимолекулярную константу скорости можно записать следующим образом:

$$k_2 = (kT/h) e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (69)$$

где ΔS^* идентично с $R \ln (Ah/kT)$, а ΔH^* — с E_A . При условии, что определены единицы, в которых выражается k_2 и температура, к которой относятся ΔS^* и ΔH^* , этот способ выражения опытных результатов однозначен. В то же время трудно понять, какие преимущества, кроме некоторого единообразия в записи, дает применение этого метода. Более того, среди работающих в области кинетики нет общего согласия о смысле термина «энтропия активации». Автор этой книги выразил свое несогласие с отождествлением члена $R \ln (Ah/kT)$ с «энтропией активации». Его аргументацию иллюстрирует следующий пример. Согласно формулировке Эйринга, «энтропия активации» реакции первого порядка, для которой справедливо уравнение Герцфельда $k_1 = (kT/h) \exp(-E_A/kT)$, равна нулю. Согласно же теории, рассмотренной в гл. XX и XXII, избыток мольной энтропии критически активированного комплекса по сравнению со значением энтропии нормальной молекулы в такой реакции равен $R \ln (kT/h\nu^*)$, т. е. либо очень большой, либо мнимой величине.

ТЕОРИИ «СТОЛКНОВЕНИЙ», «ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ» И «АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ»

Под «теорией столкновений» кинетики реакций в растворах теперь иногда понимается первая общая попытка согласовать в этой области все опытные результаты. Она заимствовала свои идеи из кинетической теории, которая, как казалось около 30 лет тому назад, была достаточна для объяснения скорости и изменений порядка простых химических превращений в газовой фазе. Велись также поиски изменения существовавших представлений путем принятия электростатических принципов, учета межмолекулярных сил и особых типов столкновений, которые могут происходить в растворе.

В «теории переходного состояния», связанной с именами Поляни и Эванса, делается попытка предсказания структуры и свойств активных молекул в переходном состоянии, в котором активные молекулы могут оказываться на пути от исходных веществ к продуктам реакции. Этот метод противоположен обычному экспериментальному методу установления свойств активных структур по опытным зависимостям скорости реакции от температуры или давления. Теория предполагает, например, что растворимость переходного состояния можно оценить, приписывая критически активированным комплексам эмпирические константы, установленные Ланнунгом для различных нормальных растворимых веществ. Тогда можно сделать некоторые выводы относительно изменения энтропии, сопровождающего процесс активации, и изменения числа столкновений, которое можно ожидать в различных растворителях.

«Теория абсолютных скоростей» основана на методе Лондона для вычисления в рамках волновой механики общей энергии при линейном расположении

трех атомов и на применении этого метода Эйрингом и Поляни к оценке энергии активации реакции орто-пара превращения водорода в газовой фазе. Квантовая теория Лондона и остроумное предложение Эйринга и Поляни об использовании спектроскопических констант при вычислениях были использованы Пельцером и Вигнером для общего статистического рассмотрения кинетики реакций между атомами и двухатомными молекулами в газообразном состоянии. Принимая во внимание некоторые допущения, которые пришлось сделать при вычислении энергии активации, было бы неправильным в глубоком смысле слова называть эту теорию даже для реакций трех атомов абсолютной, хотя она все же представляет собой наибольшее приближение к расчетам абсолютной величины скорости химического изменения. Ее распространение на газовые реакции, включающие химическое взаимодействие между четырьмя и большим числом атомов, проведенное в основном Эйрингом с сотрудниками, приводит к ряду интересных соотношений, большинство из которых, однако, невозможно проверить непосредственно.

Скорости всех химических реакций изменяются в зависимости от особенностей процессов столкновений и часто определяются ими. Активные молекулы, называются ли они критическими активными комплексами или молекулами в переходном состоянии, появляются во всех химических реакциях, которые протекают с измеримыми скоростями. Эти молекулы характеризуются повышенными энергиями (Аррениус) и более высокой симметрией (Лаури) по сравнению с нормальными молекулами. Расчет абсолютной скорости химического превращения является одной из главных целей химической кинетики. Поэтому вызывает сожаление тот факт, что эти различные попытки решения общей проблемы иногда представляются так, словно они находятся в противоречии между собой, а не дополняют друг друга.

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Как было показано ранее, включение электростатической энергии $z_A z_B e^2 / Dr$ в выражение для общей энергии активации пары реагирующих ионов привело к объяснению широкого круга фактов, известных для скоростей ионных реакций. Поэтому кажется естественным исследовать действие электростатической компоненты в реакциях других типов, все еще не говоря ничего о природе и величине остающегося энергетического члена E_n . Например, если энергия активации реакции между двумя полярными молекулами содержит электростатическую компоненту $E_e = \mu_A \mu_B / Dr^3$, то имеется ряд следствий, которые можно непосредственно проверить на опыте. Для ряда близких по типу реакций, изученных в общем растворителе при той же температуре, кажущаяся энергия активации должна изменяться линейно как функция $\mu_A \mu_B$, а для данной реакции, изученной в разных растворителях при одинаковой температуре, кажущаяся энергия активации должна изменяться пропорционально $(1 - LT)/D$. Эти и различные другие следствия простой электростатической теории в достаточной степени подтверждены для реакций в растворах между недиссоциированными молекулами. Величина наклона прямых помогает определить электростатическую долю энергии в критическом комплексе и создает предпосылки для решения более трудной задачи — интерпретации других компонент энергии активации.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ИОНАМИ И ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Реакции между ионами и полярными молекулами во многих отношениях оказываются более простыми, чем любые другие типы реакций в растворах. Как уже было показано при обсуждении данных, приведенных в табл. 5,

можно заменить ион, полярную молекулу или растворитель и измерять скорости, которые различаются до 10^{13} раз, и при этом найти, что величина A из уравнения $k_2 = A \exp(-E_A/RT)$ остается фактически постоянной. Здесь не будет затрагиваться вопрос о том, может ли экспериментальная величина A отождествляться с каким-либо частным вариантом уравнения теории столкновений, а будет разобран лишь опытный факт, что изменение скоростей реакции между ионными и полярными молекулами в основном связано с изменением кажущейся энергии активации. Этот вывод широко подтвержден для многих серий органических реакций. При каталитическом хлорировании эфиров типа $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{X}$ в уксусной кислоте Браймор Джонс (1928 г.) нашел, что наиболее быстрой является реакция, в которой R представляет собой $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{X} = \text{F}$, а наиболее медленной реакция, в которой $\text{R} = \text{CH}_3$ и $\text{X} = \text{NO}_2$. Скорости этих процессов отличаются в 3300 раз при 20°C , что соответствует различию E_A в 4800 кал, в то время как величина A остается постоянной. Натан и Уотсон (1933 г.) обнаружили, что кажущуюся энергию активации для ряда реакций между общим ионом и ароматическими молекулами, в которые введен заместитель с дипольным моментом μ , можно эмпирически представить уравнением вида

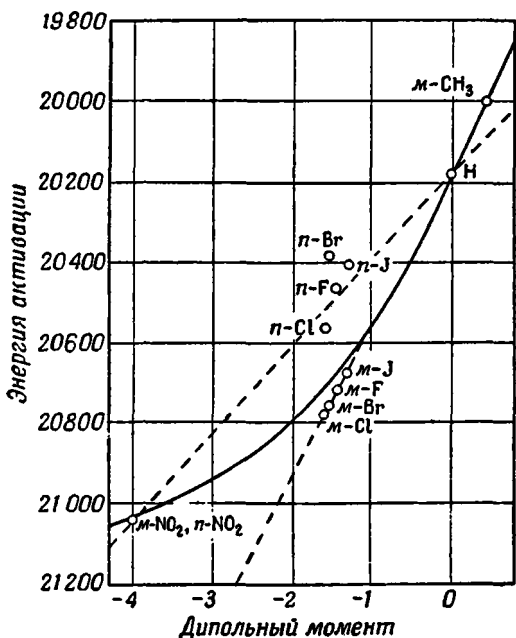


Рис. 8. Влияние *мета*- и *пара*-заместителей на кажущуюся энергию активации ацилирования ацетофенона при каталитическом воздействии ионов водорода (по Эвансу, Моргану и Уотсону).

где индексы s и u относятся соответственно к замещенным и незамещенным реагирующим веществам. Было бы проще в согласии с опытными данными пренебречь квадратичным членом и выразить эти результаты в виде двух отдельных линейных уравнений:

$$E_s = E_u + K_1\mu + K_2\mu^2, \quad (70)$$

где индексы s и u относятся соответственно к замещенным и незамещенным реагирующим веществам. Было бы проще в согласии с опытными данными пренебречь квадратичным членом и выразить эти результаты в виде двух отдельных линейных уравнений:

$$E_s = E_u + K_m\mu \quad (71)$$

$$E_s = E_u + K_p\mu, \quad (72)$$

где K_m — коэффициент, определяющий наклон прямой для серии метазамещенных молекул, а K_p — то же для паразамещенных молекул (рис. 8).

Результаты Ингольда и Натана (1936 г.), а также Эванса, Гордона и Уотсона (1937 г.) по кинетике взаимодействия молекул с ионами различного знака описываются аналогичными линейными соотношениями, но с обратными знаками констант. Эти факты легко понять, если воспользоваться представлениями электростатической теории.

Пусть общая энергия активации разлагается на три компоненты:

$$E = E_0 + E_e(r_1, \theta_1, D_1) + E_e(r_2, \theta_2, D_2).$$

Первый член в этом выражении учитывает все энергетические факторы, кроме электростатических. Первый из электростатических членов представляет

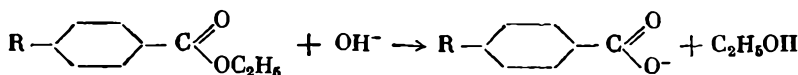
собой энергию взаимодействия между атакующим ионом и диполем группы, которая подвергается атаке. Можно принять, что он остается постоянным для всех членов ряда аналогичных реакций. Второй член представляет собой энергию взаимодействия при критическом удалении иона и второго диполя в молекуле, который не принимает непосредственного участия в реакции, но влияет на нее, будучи расположенным на некотором расстоянии от места взаимодействия. E_e можно объединить с E_0 , что дает E_u . Отсюда, опуская индексы, получаем

$$E_s = E_u + E_e(r, \theta, D).$$

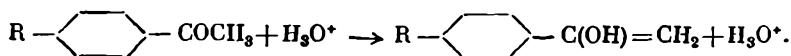
Здесь r — расстояние между центром атакующего иона и центром не принимающей непосредственного участия в превращении дипольной группы, когда ион-дипольный комплекс имеет критическую конфигурацию; θ — угол, образованный линией центров и полярной осью взаимодействующего диполя; D — диэлектрическая постоянная промежуточной среды, роль которой в этом случае играет бензольное кольцо. Используя уравнение (16) гл. XII, получим

$$E_s = E_u - \frac{N_0 z e \mu \cos \theta}{D r^2}. \quad (73)$$

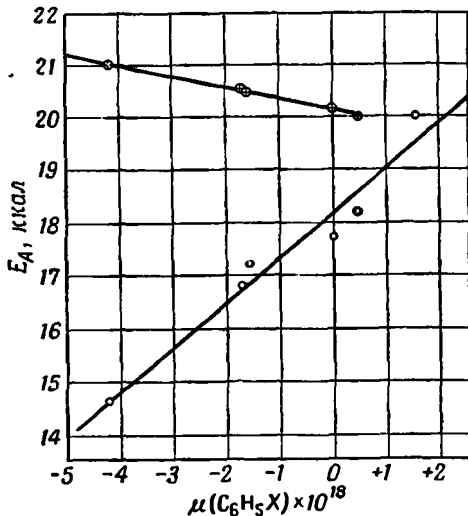
Это уравнение вполне достаточно для объяснения величины и знака констант в уравнениях (71) и (72). Энергия активации должна изменяться линейно с дипольным моментом, а производная будет положительной при отрицательном атакующем ионе и отрицательной, когда этот ион имеет положительный знак. Для большей точности следовало бы второй член в уравнении (73) умножить на $(1-LT)$. Эти выводы можно применить к двум сериям реакций: омыления *para*-замещенных этилбензоатов, изученных Эвансом, Гордоном и Уотсоном, а также Ингольдом и Натаном,



и катализированной ионом водорода энолизации *para*-замещенных ацетофенонов, изученной Натаном и Уотсоном,



Результаты показаны на рис. 9. Более крутой наклон нижней прямой подтверждает, что в критически активированном ион-дипольном комплексе ион гидроксила в реакции омыления приближается ближе к центру диполя заместителя по сравнению с приближением иона водорода в реакции энолизации. Этого и следовало ожидать, если считать, что OH^- атакует атом углерода, а H_3O^+ — атом кислорода в карбоксильной группе. Ясно, что уравнение (73) дает по крайней мере частичный ответ на вопрос о том, как могут вли-

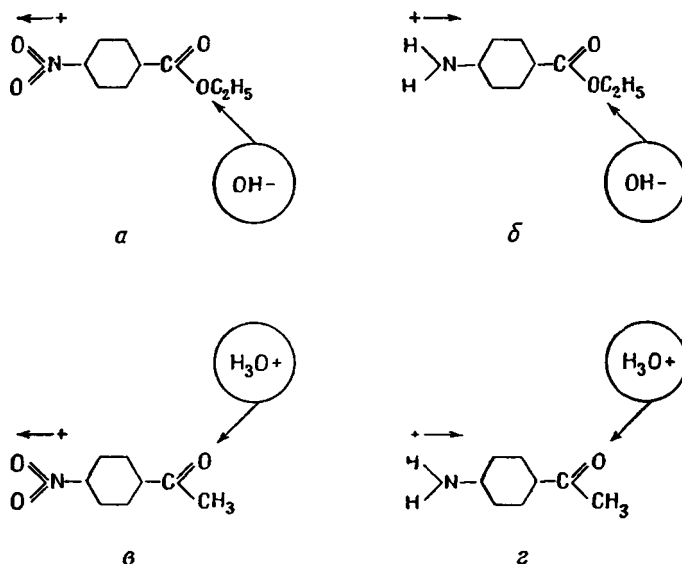


Р и с. 9. Влияние *para*-заместителей на реакции между ионами и полярными молекулами.

Верхняя кривая: $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{O}^+$ с отрицательным коэффициентом наклона. Нижняя кривая: $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$ с положительным коэффициентом наклона.

ять на скорость химической реакции заместители в бензольном кольце*. Без использования математических формул эти выводы можно выразить с помощью схем, изображенных на рис. 10.

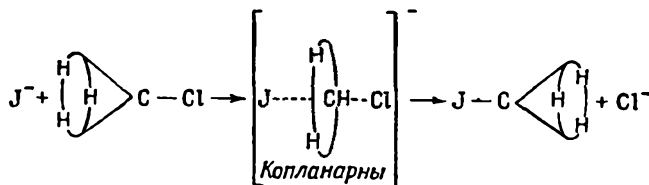
Труднее оценить энергию активации E_u реакции между ионами и незамещенной полярной молекулой. Огг и Поляни применили метод Лондона к слу-



Р и с. 10.

а — поле диполя — NO_2 способствует приближению атакующего иона; таким образом, E снижается; б — поле диполя — NH_2 препятствует приближению атакующего иона; таким образом, E возрастает; в — поле препятствует присоединению иона. Энергия активации растет; г — поле содействует присоединению иона. Энергия активации снижается.

чаю замещения с оптической инверсией при насыщенном атоме углерода. На рис. 11 этот механизм изображен схематически для случая линейного расположения атомов J, C и Cl. Исходная система состояла из сольватированного иона иода, удаленного на бесконечно большое расстояние от молекулы

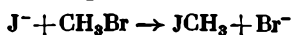


Р и с. 11. Замещение у насыщенного углеродного атома.

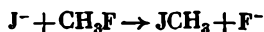
метилхлорида (в нормальных электронном и колебательном состояниях); ион и молекула в результате ион-дипольного взаимодействия сближаются в указанном направлении. Критически активированный комплекс представляет собой шестиатомную структуру с единичным зарядом, в которой атомы водорода сдвинуты так, что они располагаются в той же плоскости, что и атом углерода. Столкновения с силой, достаточной для преодоления внутреннего отталкивания между электронными оболочками атомов иода и углерода,

* Подробное обсуждение вопроса см. в работах [19].

рассматриваются эффективными в отношении химического превращения и оптической инверсии. Функция Морзе применяется для выражения энергии ковалентных связей, а функция Борна — Гейзенберга — для энергии ион-дипольного взаимодействия иона как с растворителем, так и с реагирующей молекулой. Вычисленные энергии активации для реакций



и



в ацетоне равны соответственно 26,5 и 31,6 ккал/моль. Однако более важен не сам по себе численный результат, а тот факт, что данный метод является обнадеживающим, и это ободряет других исследователей, занятых решением подобных проблем. Теперь известно (табл. 5), что энергия активации первой из этих реакций слишком высока и что в серии реакций метилгалогенов $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{HOCH}_3 + \text{X}^-$ наблюдаемые энергии активации не соответствуют прочности разрываемой ковалентной связи. Так, например, E_A для реакции фтористого метила меньше, чем для иодистого метила [20]. Более того, расчеты полных энергетических поверхностей в отличие от потенциальных кривых, рассчитанных Оггом и Поляни, показали, что энергия активации для реакций иона гидроксидла с алкилгалогенами в газовой фазе равна нулю [9]. Таким образом, роль растворителя в этих реакциях проявляется в сильно замедляющем действии, что приводит к измеримой скорости процесса, тогда как в отсутствие растворителя она должна быть чрезвычайно большой. Эти выводы подтверждаются дальнейшим развитием гипотезы о том, что в реакциях между анионами и полярными молекулами определяющей скоростью реакции стадией, к которой относится энергия активации, является скорость выхода иона из его сольватной оболочки. Согласно этому предположению, большую долю энергии активации составляет работа, затрачиваемая на перегруппировку молекул растворителя, сольватирующих ион. Эта работа определяется свойствами иона и растворителя и несколько изменяется в присутствии полярной молекулы, с которой реагирует ион после или в процессе его освобождения от сольватной оболочки.

Просто, но до некоторой степени искусственно этот механизм можно описать следующим образом. Допустим, что частицы каждого растворенного вещества, будь то ионы или молекулы, нормально окружены с молекулами растворителя, а энергия взаимодействия растворенное вещество — растворитель равна ϕ . Концентрация n^* молекул растворенного вещества, в сольватной оболочке каждой из которых недостает одной молекулы растворителя, приблизительно определяется законом Больцмана

$$\frac{n^*}{n} = \frac{\exp\{-(c-1)\phi/kT\}}{\exp(-c\phi/kT)} = \exp(+\phi/kT) = \exp(-D/kT),$$

где n — объемная концентрация растворенного вещества, а D — работа, необходимая для выхода одной молекулы растворителя из сольватной оболочки молекулы растворенного вещества. Если химическая реакция происходит при столкновении молекулы растворенного вещества, в оболочке которой недостает одной молекулы, с ионом, имеющим подобную же оболочку, то скорость реакции будет равна

$$-dn/dt = Zn_1^*n_2^* = Zn_1n_2 \exp[-(D_1 + D_2)/kT], \quad (74)$$

где Z — частота столкновений, а энергия активации

$$E = D_1 + D_2. \quad (75)$$

Решение второй задачи — вывод уравнений, позволяющих выразить D_1 и D_2 через известные свойства реагирующих веществ, — по имеющимся

в настоящее время сведениям приводит к обнадеживающим результатам.

В рамках этой гипотезы разность энергий активации этерификации при катализе ионами водорода и ионами гидроксидов связана главным образом с разностью теплот гидратации этих ионов и в первом приближении равна этой разности, деленной на координационное число.

Упражнения

1. Объясните, что такое «порядок» химической реакции, и приведите два способа его определения. Почему редки гомогенные газовые реакции третьего порядка? По какой причине гомогенные газовые реакции первого порядка обычно при низких давлениях переходят в реакции второго порядка?

Реакция



протекает в кислом водном растворе со скоростью, пропорциональной концентрациям ацетона и ионов водорода и не зависящей от концентрации иода. Обозначив начальные концентрации ацетона и ионов водорода через a и b , выведите выражения для уменьшения концентрации ацетона x за время t .

2. Укажите основные известные факты, относящиеся к скоростям мономолекулярных, бимолекулярных и каталитических реакций в растворах; приведите по одному примеру для каждой из них (гидролиз эфиров и действие нейтральных солей рассматривать не рекомендуется).

3. Расскажите о механизме замещения при насыщенном атоме углерода или о тримолекулярных реакциях.

4. Рассмотрите гомогенный катализ в газовой фазе и в растворах. Приведите примеры реакций с участием органических молекул, а также неионного катализа.

5. Опишите процесс гомогенного катализа в растворе и рассмотрите по одному примеру каталитических реакций, ускоряемых ионами гидроксидов, цианид-ионами, атомами иода и молекулами нитрометана. Сравните кинетику реакции между водородом и иодом с кинетикой реакции между водородом и бромом в газовой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilhelm y, Pogg. Ann., 81, 413, 1850.
2. Hood, Phil. Mag., 6, 371, 1878; *ibid.*, 20, 323, 1895.
3. Harcourt, E s s o n, Phil. Trans., 186, 817, 1895; *ibid.*, 212, 187, 1913.
4. Arrhenius S., Z. physikal. Chem., 4, 226, 1889.
5. Mellor J. W., Chemical Statics and Dynamics, Longmans, 1904; Райс Ф. О., Механизм гомогенных органических реакций с физико-химической точки зрения, ГНТИ Украины, 1935; Amis E. S., The Kinetics of Chemical Change in Solution, Macmillan, New York, 1949; Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, 1951.
6. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution, 2nd ed., Oxford, 1947. (Есть перевод 1-го изд.: Мелвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, 1938.)
7. Hecht, Conrad, Z. physikal. Chem., 3, 450, 1889.
8. Chem. Reviews, 10, 241, 1932.
9. Hurst R., Thesis, Cambridge, 1948; Corso Estivo di Chimica, Varenna, 1957.
10. Christensen, Z. physikal. Chem., 113, 35, 1924.
11. Trans. Faraday Soc., 25, 81, 1929.

12. Bell R. P., Acid-Base Catalysis, Oxford, 1941; Schmid H., Handbuch der Katalyse, Vol. VII, p. 1, Springer, Wien, 1943.
13. Curme H. G., Rollefson G. K., J. Amer. Chem. Soc., 74, 3766, 1952.
14. Miller A. A., Willard J. E. J. Chem. Phys., 17, 168, 1949.
15. Christiansen, J. Colloid. Sci., 6, 213, 1951.
16. Proc. Roy. Soc., A220, 386, 1953.
17. Kasser H., J. Phys. Chem., 56, 1101, 1952.
18. Proc. Roy. Soc., A205, 60, 1951.
19. Watson H. B., Modern Theories of Organic Chemistry, Oxford, 1941; Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, Издательство ИЛ, 1959.
20. Glew D. N., Moelwyn-Hughes E. A., Proc. Roy. Soc., A211, 254, 1952.
21. Charman A. W., Trans. Chem. Soc., 1550, 1934.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Интегралы типа $\int e^{ax} x^n dx$.

Первый член этого ряда интегрируется сразу:

$$\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + \text{const.} (C).$$

Второй член имеет вид

$$\int e^{ax} x dx.$$

Положим $U=x$ и $dV=e^{ax} dx$, тогда $dU=dx$ и $V=\frac{e^{ax}}{a}$

Используя соотношение

$$\int U dV = UV - \int V dU,$$

получим

$$\int e^{ax} x dx = e^{ax} \frac{x}{a} - \int \frac{e^{ax}}{a} dx = e^{ax} \frac{x}{a} - \frac{1}{a} \frac{e^{ax}}{a} + C,$$

откуда

$$\int e^{ax} x dx = \frac{e^{ax}}{a} \left(x - \frac{1}{a} \right) + C.$$

Третий член имеет вид

$$\int e^{ax} x^2 dx.$$

Положим $U=x^2$ и $dV=e^{ax} dx$, тогда $dU=2x dx$ и $V=\frac{e^{ax}}{a}$, откуда

$$\int e^{ax} x^2 dx = \frac{x^2}{a} e^{ax} - 2 \int \frac{e^{ax}}{a} x dx = \frac{2e^{ax}}{a^2} \left[\frac{(ax)^2}{2} - ax + 1 \right] + C.$$

В общем случае как для положительных, так и для отрицательных значений a

$$\int e^{ax} x^n dx = \frac{e^{ax} n!}{a^{n+1}} \left[\frac{(ax)^n}{n!} - \frac{(ax)^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{(ax)^{n-2}}{(n-2)!} - \dots + \frac{(ax)^{n-r}}{(n-r)!} \dots + 1 \right] + C.$$

Таким образом,

$$\int e^{-ax} x^n dx = \frac{-e^{-ax} n!}{a^{n+1}} \left[\frac{(ax)^n}{n!} + \frac{(ax)^{n-1}}{(n-1)!} + \dots + 1 \right] + C.$$

Первый интеграл этого ряда, взятый в пределах от -1 до $+1$, равен

$$\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = \left[\frac{e^{ax}}{a} \right]_{-1}^{+1} = \frac{1}{a} (e^{+a} - e^{-a}) = \frac{2}{a} \operatorname{sh} a.$$

Для тех же пределов второй член

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} e^{axx} dx &= \left[\frac{e^{ax}}{a} \left(x - \frac{1}{a} \right) \right]_{-1}^{+1} = \frac{e^{+a}}{a} \left(1 - \frac{1}{a} \right) - \frac{e^{-a}}{a} \left(-1 - \frac{1}{a} \right) = \\ &= \frac{1}{a} (e^{+a} + e^{-a}) - \frac{1}{a^2} (e^{+a} - e^{-a}) = \frac{2}{a} \operatorname{ch} a - \frac{2}{a^2} \operatorname{sh} a. \end{aligned}$$

Отношение второго интеграла к первому дает функцию Ланжевена

$$\operatorname{cth} a - \frac{1}{a},$$

что и использовано в тексте:

Отметим, что

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Приложение 2

Интегралы типа $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$.

Все эти интегралы, часто встречающиеся при решении физико-химических проблем, можно свести к первым двум членам

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (1)$$

и

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx. \quad (2)$$

Вычислим сначала второй. Для этого положим

$$\eta = x^2,$$

откуда

$$d\eta = 2x dx$$

и

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-a\eta} d\eta = \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-a\eta}}{-a} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2a}$$

(как показано в предыдущем разделе). Чтобы взять интеграл (1), рассмотрим сначала интеграл

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy.$$

Положим

$$r^2 = x^2 + y^2,$$

тогда

$$r dr d\theta = dx dy$$

и

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr d\theta = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr.$$

С помощью подстановки

$$z=r^2$$

и

$$dz=2r dr,$$

получим

$$\int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-az} dz = \frac{1}{2a}.$$

Отсюда следует

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \frac{\pi}{4a}.$$

На соотношение между x^2 , y^2 и r^2 не накладывалось особых ограничений. Оно справедливо в общем случае и в частном случае при $x=y$, т. е. когда

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \left[\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \right]^2 = \left[\int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy \right]^2.$$

В соответствии с этим

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Интегралы этого типа для n , больших 1 или 2, получаются последовательным дифференцированием интегралов, содержащих низшие степени n . Результаты можно свести в таблицу:

n	Интеграл	n	Интеграл
0	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$	1	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2a}$
2	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	3	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2}$
4	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	5	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^5 dx = \frac{1}{a^3}$
...
Четные n	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx = 1.3.5 \dots (n-1) \frac{(\pi a)^{\frac{1}{2}}}{(2a)^{1/2(n+1)}}$	Нечетные n	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx = \frac{[\frac{1}{2}(n-1)]!}{2a^{1/2(n+1)}}$

Отметим также, что при n четном

$$\int_{-\infty}^{+\infty} = 2 \int_0^{\infty},$$

а при n нечетном

$$\int_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Приложение 3

$$\text{Вычисление интеграла } P = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{s-1}}{(kT)^s} \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{\Gamma s} d\varepsilon \quad (\text{II,59})$$

Из теории гамма-функций известно, что $\Gamma s = s\Gamma(s-1)$ и что $\Gamma(s+1) = s!$ Произведем интегрирование по частям, используя известное соотношение

$$\int U dV = UV - \int V dU.$$

Положим

$$U = \varepsilon^{s-1}, \text{ тогда } dU = (s-1) \varepsilon^{s-2} d\varepsilon, \\ dV = e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon, \text{ тогда } V = -kT e^{-\varepsilon/kT}.$$

откуда

$$P = \frac{1}{(kT)^s} \frac{1}{(s-1)!} \left[\varepsilon^{s-1} (-kT) e^{-\varepsilon/kT} - \int (-kT) e^{-\varepsilon/kT} (s-1) \varepsilon^{s-2} d\varepsilon \right]_{\varepsilon=\varepsilon_0}^{\varepsilon=\infty}.$$

Таким образом, первое слагаемое равно

$$- \left[\frac{(\varepsilon/kT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-\varepsilon/kT} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_0}^{\varepsilon=\infty},$$

что после подстановки пределов интегрирования дает

$$+ e^{-\varepsilon_0/kT} \frac{(\varepsilon_0/kT)^{s-1}}{(s-1)!}$$

Второе слагаемое имеет вид

$$+ \frac{1}{(kT)^{s-1}} \frac{1}{(s-2)!} \left[\int e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{s-2} d\varepsilon \right]_{\varepsilon_0}^{\infty}.$$

Положим теперь

$$U = \varepsilon^{s-2}, \text{ тогда } dU = (s-2) \varepsilon^{s-3} d\varepsilon,$$

и

$$dV = e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon, \text{ тогда } V = -kT e^{-\varepsilon/kT},$$

так что интеграл в целом, за исключением первого слагаемого, примет вид

$$\frac{1}{(kT)^{s-1} (s-2)!} \left[\varepsilon^{s-2} (-kT) e^{-\varepsilon/kT} - \int (-kT) e^{-\varepsilon/kT} (s-2) \varepsilon^{s-3} d\varepsilon \right]_{\varepsilon_0}^{\infty}.$$

Второе слагаемое равно

$$- \left[\frac{(\varepsilon/kT)^{s-2}}{(s-2)!} e^{-\varepsilon/kT} \right]_{\varepsilon_0}^{\infty},$$

а после подстановки пределов интегрирования

$$+ e^{-\varepsilon_0/kT} \frac{(\varepsilon_0/kT)^{s-2}}{(s-2)!}.$$

Таким образом, интеграл выражается рядом убывающих членов, последний из которых равен 1

$$P = e^{-\varepsilon_0/kT} \left[\frac{(\varepsilon_0/kT)^{s-1}}{(s-1)!} + \frac{(\varepsilon_0/kT)^{s-2}}{(s-2)!} + \dots + 1 \right]. \quad (\text{II,60})$$

Приложение 4

Часто используемые разложения в ряды

Когда x^2 меньше единицы, можно воспользоваться следующими удобными разложениями в ряды:

а) Биномы

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} \cdot x^3 + \dots$$

$$(1-x)^n = 1 - nx + \frac{n(n-1)}{2!} \cdot x^2 - \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} \cdot x^3 + \dots,$$

$$(1+x)^{-n} = 1 - nx + \frac{n(n+1)}{2!} \cdot x^2 - \frac{n(n+1)(n+2)}{3!} \cdot x^3 + \dots,$$

$$(1-x)^{-n} = 1 + nx + \frac{n(n+1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{n(n+1)(n+2)}{3!} \cdot x^3 + \dots,$$

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots,$$

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

б) Логарифмы

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \dots$$

$$\ln(1-x) = -\left(x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{4}x^4 + \dots\right),$$

$$\ln \frac{1+x}{1-x} = 2\left(x + \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} + \dots\right).$$

в) Экспоненты

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots,$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}x^3 + \dots$$

г) Тригонометрические функции

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots,$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots,$$

$$\operatorname{tg} x = x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \dots,$$

$$\operatorname{cosec} x = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{6}x^2 + \frac{7}{360}x^4 + \dots\right)$$

$$\sec x = 1 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{5}{24}x^4 + \dots,$$

$$\operatorname{ctg} x = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{3}x^2 - \frac{1}{45}x^4 - \dots\right).$$

д) Гиперболические функции

$$\operatorname{sh} x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x}) = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots,$$

$$\operatorname{ch} x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots,$$

$$\operatorname{th} x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 - \dots,$$

$$\operatorname{csch} x = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{6} x^2 + \frac{7}{360} x^4 - \dots \right),$$

$$\operatorname{sch} x = 1 - \frac{1}{2} x^2 + \frac{5}{24} x^4 - \dots,$$

$$\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{3} x^2 - \frac{1}{45} x^4 + \dots \right).$$

Используя последнее выражение, для функции Ланжевена при малых x можно написать

$$L(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} = \frac{1}{3} x - \frac{1}{45} x^3 + \dots$$

Приложение 5

Преобразование оператора Лапласа $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ к полярной системе координат.

Положение точки P (см. рис. А) можно выразить либо через декартовы координаты x , y и z , либо через полярные координаты r , θ и φ . Из рисунка видно, что

$$x = r \sin \theta \sin \varphi, \quad (1)$$

$$y = r \sin \theta \cos \varphi, \quad (2)$$

$$z = r \cos \theta; \quad (3)$$

поэтому

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (4)$$

и

$$\frac{x}{y} = \operatorname{tg} \varphi, \text{ или } \varphi = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{x}{y} \right), \quad (5)$$

$$x^2 + y^2 = r^2 \sin^2 \theta, \quad (6)$$

$$\frac{x^2 + y^2}{z^2} = \operatorname{tg}^2 \theta, \text{ или } \theta = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Из уравнения (4) следует, что

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} (2x) = \frac{x}{r} = \sin \theta \sin \varphi.$$

Из уравнения (7) получается

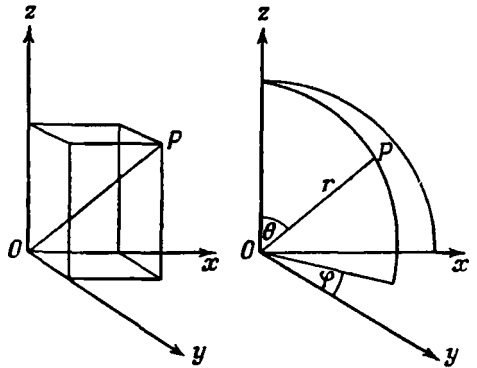
$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 1 + \frac{1}{x^2 + y^2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{-1/2} \frac{2x}{z^2} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r},$$

а из уравнения (5)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{1 + \frac{x^2}{y^2}} \cdot \frac{1}{y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}.$$

Аналогично получаются соотношения

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \sin \varphi, & \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, & \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \cos \varphi, & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, & \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}, \\ \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta, & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r}, & \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0. \end{aligned}$$



Р и с. А.

Обозначим через V некоторую функцию от наших переменных. Первая производная от V по x запишется в виде

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi}.$$

Аналогично

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi}$$

и

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta}$$

Для второй производной по x получится

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) = \\ &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) = \\ &= \sin \theta \sin \varphi \left\{ \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \theta} - \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r^2} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \right. \\ &+ \left. \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \varphi} - \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right\} + \\ &+ \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \left\{ \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \theta} + \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} - \right. \\ &- \left. \frac{\sin \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi \partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r \sin^2 \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right\} + \\ &+ \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \left\{ \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \varphi} + \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi \partial \theta} + \right. \\ &+ \left. \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right\}. \end{aligned}$$

Аналогично выражаются и вторые производные $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ и $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. Складывая их, найдем, что производные $\frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \theta}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial r \partial \varphi}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial \theta \partial \varphi}$ и $\frac{\partial V}{\partial \varphi}$ не входят в окончательный результат

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2}$$

Кроме того,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)$$

Это позволяет записать искомое соотношение в виде

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Другую удобную форму этого выражения можно получать, если учесть, что

$$\frac{\partial^2 (rV)}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial (rV)}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V}{\partial r} + V \right) = r \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial V}{\partial r},$$

откуда

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rV)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2}.$$

Приложение 6

Алгебраические преобразования, используемые в теории туннельного эффекта

Необходимо найти соотношение между A'_0 и A_2 , выраженное через заданные величины постоянных α_0 , α_2 и β . Дано

$$A'_1 + A''_1 = A'_0 + A''_0, \quad (1)$$

$$A'_1 e^{\beta a} + A''_1 e^{-\beta a} = A_2 e^{i\alpha_2 a}, \quad (2)$$

$$A'_1 - A''_1 = \frac{i\alpha_0}{\beta} (A'_0 - A''_0), \quad (3)$$

$$A'_1 e^{\beta a} - A''_1 e^{-\beta a} = \frac{i\alpha_2}{\beta} A_2 e^{i\alpha_2 a}. \quad (4)$$

Складывая и вычитая уравнения (1) и (3), получим

$$2A'_1 = A'_0 \left(1 + \frac{i\alpha_0}{\beta}\right) + A''_0 \left(1 - \frac{i\alpha_0}{\beta}\right), \quad (5)$$

$$2A''_1 = A'_0 \left(1 - \frac{i\alpha_0}{\beta}\right) + A''_0 \left(1 + \frac{i\alpha_0}{\beta}\right). \quad (6)$$

Таким же путем из (2) и (4) найдем

$$2A'_1 = A_2 e^{a(i\alpha_2 - \beta)} \left(1 + \frac{i\alpha_2}{\beta}\right), \quad (7)$$

$$2A''_1 = A_2 e^{a(i\alpha_2 + \beta)} \left(1 - \frac{i\alpha_2}{\beta}\right). \quad (8)$$

Исключая A'_1 из уравнений (5) и (7), получим

$$A'_0 \left(1 + \frac{i\alpha_0}{\beta}\right) + A''_0 \left(1 - \frac{i\alpha_0}{\beta}\right) = A_2 e^{a(i\alpha_2 - \beta)} \left(1 + \frac{i\alpha_2}{\beta}\right). \quad (9)$$

Исключая A''_1 из уравнений (6) и (8), получим

$$A'_0 \left(1 - \frac{i\alpha_0}{\beta}\right) + A''_0 \left(1 + \frac{i\alpha_0}{\beta}\right) = A_2 e^{a(i\alpha_2 + \beta)} \left(1 - \frac{i\alpha_2}{\beta}\right). \quad (10)$$

Исключая A''_0 из уравнений (9) и (10) и преобразуя, найдем

$$\begin{aligned} A'_0 &= \frac{A_2 e^{a i \alpha_2}}{4} \left\{ \left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0}\right) (e^{-a\alpha} + e^{+a\beta}) + i \left(\frac{\alpha_2}{\beta} - \frac{\beta}{\alpha_0}\right) (e^{-a\beta} - e^{+a\beta}) \right\} = \\ &= \frac{A_2 e^{a i \alpha_2}}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0}\right) \operatorname{ch}(\alpha\beta) - i \left(\frac{\alpha_2}{\beta} - \frac{\beta}{\alpha_0}\right) \operatorname{sh}(\alpha\beta) \right\}. \quad (IV, 183) \end{aligned}$$

что и является соотношением, использованным на стр. 172. Отсюда следует, что

$$\frac{|A_0|^2}{|A_2|^2} = \frac{1}{4} \left\{ \left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0}\right)^2 \operatorname{ch}^2(\alpha\beta) + \left(\frac{\alpha_2}{\beta} - \frac{\beta}{\alpha_0}\right)^2 \operatorname{sh}^2(\alpha\beta) \right\},$$

где $|A|^2 = A \cdot A^*$.

Приложение 7

Вычисление интеграла $I = \int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} dq$.

Обозначим $K_n/kT = a$ и $aq^n = x$.

Для дифференцирования последнего выражения перепишем его в виде $q = \left(\frac{x}{a}\right)^{1/n}$, откуда найдем $dq = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{a}\right)^{1/n} x^{(1/n)-1} dx$. Таким образом, искомый интеграл равен

$$I = \frac{1}{na^{1/n}} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{(1/n)-1} dx,$$

что сводится к табличному интегралу, приведенному в Приложении 1:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{y-1} dx = \Gamma(y).$$

Таким образом,

$$I = \frac{\Gamma(1/n)}{na^{1/n}} = \frac{\Gamma(1/n)}{n} \left(\frac{kT}{K_n}\right)^{1/n},$$

что и является искомым результатом.

Из теории гамма-функций известно, что $\Gamma(y)$ положительно при $y > 0$ и что $\Gamma(y+1) = y\Gamma(y)$.

Когда y является положительным целым числом, то $\Gamma(y) = (y-1)!$. Когда y равно 1, $\Gamma(y) = 1$; когда y равно 2, $\Gamma(y) = 1$. В интересующем нас случае y лежит в пределах от 0 до 1, и приведенное выражение лучше всего записать в виде

$$\Gamma(y) = \frac{\Gamma(1+y)}{y}$$

В тексте использовано соотношение $\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$. Когда n велико, гамма-функции от $1/n$ стремятся к n , поскольку

$$\Gamma(1/n) = n\Gamma[1+(1/n)],$$

а рассматриваемый нами интеграл стремится к

$$I = \left(\frac{kT}{K_n}\right)^{1/n}.$$

Чтобы найти величину

$$\bar{q}^m = \frac{\int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} q^m dq}{\int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} dq},$$

воспользуемся той же подстановкой и заметим, что стоящий в знаменателе интеграл уже вычислен. После замены переменных интеграл в числителе приобретает вид

$$I = \frac{1}{na^{(m+1)/n}} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{[(m+1)/n]-1} dx = \frac{\Gamma[(m+1)/n]}{na^{(m+1)/n}}.$$

Для отношения этих интегралов найдем

$$\bar{q}^m = \frac{\Gamma[(m+1)/n]}{\Gamma(1/n)} \frac{1}{a^{m/n}} = \frac{\Gamma[(m+1)/n]}{\Gamma(1/n)} \left(\frac{kT}{K_n}\right)^{m/n}.$$

Приложение 8

Разложение в ряд функции Ланжевена

По определению, $L(a) = \text{cth } a - \frac{1}{a} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}$.

Кроме того,

$$e^a = 1 + a + \frac{a^2}{2!} + \frac{a^3}{3!} + \dots,$$

и

$$e^{-a} = 1 - a + \frac{a^2}{2!} - \frac{a^3}{3!} + \dots$$

Поэтому

$$e^a + e^{-a} = 2 \left(1 + \frac{a^2}{2!} + \dots \right)$$

и

$$e^a - e^{-a} = 2 \left(a + \frac{a^3}{3!} + \dots \right) = 2a \left(1 + \frac{a^2}{3!} + \dots \right).$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} L(a) &= \frac{\left(1 + \frac{a^2}{2!} + \dots \right)}{a \left(1 + \frac{a^2}{3!} + \dots \right)} - \frac{1}{a} = \frac{\left(1 + \frac{a^2}{2!} + \dots \right) - \left(1 + \frac{a^2}{3!} + \dots \right)}{a \left(1 + \frac{a^2}{3!} + \dots \right)} \approx \\ &\approx \frac{a^2 \left(\frac{1}{2!} - \frac{1}{3!} \right)}{a} = a/3. \end{aligned}$$

Приложение 9

Интегрирование простейших уравнений химической кинетики

1. Реакции первого порядка:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = +\frac{dx}{dt} = k_1(a-x),$$

поэтому

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int k_1 dt,$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t + C.$$

При $t=0$, $x=0$; отсюда следует, что постоянная $C = -\ln a$ и

$$k_1 t = \ln \left(\frac{a}{a-x} \right).$$

2. Реакции второго порядка:

$$+\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x),$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt.$$

Левую часть равенства перепишем в виде

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{A dx}{a-x} + \frac{B dx}{b-x},$$

тогда

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} = \frac{A(b-x) + B(a-x)}{(a-x)(b-x)}.$$

Приравнявая в числителе коэффициенты, стоящие при одинаковых степенях x , найдем

$$0 = -A - B,$$

или

$$A = -B.$$

Приравнявая члены, не зависящие от x , получим

$$1 = Ab + Ba.$$

Отсюда следует, что

$$A = \frac{-1}{a-b}$$

и

$$B = \frac{+1}{a-b}.$$

Таким образом,

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left[\int \frac{-dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] = \frac{1}{(a-b)} [\ln(a-x) - \ln(b-x)].$$

Отсюда получим

$$\frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a-x}{b-x} \right) = \int k_2 dt = k_2 t + C.$$

При $t=0$, $x=0$

и, следовательно,

$$C = \frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a}{b} \right),$$

а поэтому

$$k_2 t = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Когда концентрации реагентов равны, то

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 t,$$

что после интегрирования дает

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + C.$$

При $t=0$, $x=0$, $C=1/a$

и

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a},$$

или

$$k_2 = \frac{1}{ta} \frac{x}{a-x}.$$

Постоянную интегрирования C не всегда удобно определять по начальной концентрации вещества при $t=0$.

В некоторых случаях целесообразно брать произвольную начальную точку отсчета, отвечающую степени превращения x_0 и времени t_0 .

Тогда для данного случая получим

$$C = \frac{1}{a-x_0} - k_2 t_0$$

$$k_2 = \frac{1}{t-t_0} \left\{ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a-x_0} \right\}.$$

3) Реакции третьего порядка:

$$+\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x),$$

откуда

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int k_3 dt.$$

Пусть

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)} &= \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} + \frac{C}{c-x} = \\ &= \frac{A[(b-x)(c-x)] + B[(a-x)(c-x)] + C[(a-x)(b-x)]}{(a-x)(b-x)(c-x)}. \end{aligned}$$

Приравнявая в обеих частях равенства коэффициенты при одинаковых степенях x , получим

$$\begin{aligned} Abc + Bac + Cab &= 1, \\ A(b+c) + B(a+c) + C(a+b) &= 0, \\ A + B + C &= 0, \end{aligned}$$

откуда следует

$$\begin{aligned} A &= 1/(a-b)(a-c), \\ B &= 1/(b-a)(b-c), \\ C &= 1/(c-a)(c-b): \end{aligned}$$

таким образом,

$$-\frac{\ln(a-x)}{(a-b)(a-c)} - \frac{\ln(b-x)}{(b-a)(b-c)} - \frac{\ln(c-x)}{(c-a)(c-b)} = k_3 t + \text{const.}$$

Постоянная интегрирования определяется уже описанным путем. В данном случае она содержит три члена. Константа скорости определяется из уравнения

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x},$$

или, после преобразования,

$$k_3 t = \frac{-\ln \left\{ \left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right\}}{(a-b)(b-c)(c-a)}.$$

Когда концентрации двух реагирующих веществ равны (например, $b=c$), это выражение сводится к уравнению (17) гл. XXII. Когда концентрации всех трех реагирующих веществ равны, то

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int k_3 dt \quad \text{и} \quad \frac{1}{(a-x)^2} = 2k_3 t + C.$$

4. Обратимые реакции первого порядка:

$$+\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = (k_1 + k_2)(a-x),$$

где

$$\alpha = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

Последнее уравнение имеет вид уравнения необратимой реакции первого порядка и после интегрирования дает

$$(k_1 + k_2)t = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}.$$

5. Обратимые реакции первого и второго порядков:

$$+\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x^2 = k_1a - k_2 \left\{ x^2 + \left(\frac{k_1}{k_2} \right) x \right\}.$$

Прибавляя и вычитая $k_1^2/4k_2$, дополним последнее слагаемое до полного квадрата. Разделив все на k_2 , получим

$$\frac{1}{k_2} \frac{dx}{dt} = \left[\frac{k_1}{k_2} a + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2 \right] - \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right]^2.$$

Обозначим

$$\left[\frac{k_1}{k_2} a + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2 \right] = A^2,$$

так что

$$\frac{1}{k_2} \frac{dx}{dt} = A^2 - \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right]^2,$$

или

$$\frac{dx}{\left\{ A - \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right] \right\} \left\{ A + \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right] \right\}} = k_2 dt.$$

Разлагая на простые дроби выражение, стоящее в левой части равенства, найдем, что оба коэффициента равны $1/2 A$, откуда

$$\int \frac{dx}{A - \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right]} + \int \frac{dx}{A + \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right]} = \int 2Ak_2 dt.$$

После интегрирования получим

$$-\ln \left\{ A - \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right] \right\} + \ln \left\{ A + \left[x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right] \right\} = 2Ak_2 t + C.$$

Постоянную интегрирования C , как и прежде, находят из начального условия $x=0$ при $t=0$. В результате получаем

$$k_2 = \frac{1}{2At} \ln \left\{ \frac{a + x \left[\frac{k_2}{k_1} A - \frac{1}{2} \right]}{a - x \left[\frac{k_2}{k_1} A + \frac{1}{2} \right]} \right\},$$

а для степени превращения к моменту времени t после начала реакции

$$\frac{x}{a} = \frac{e^{2Ak_2 t} - 1}{\frac{k_2}{k_1} A (e^{2Ak_2 t} + 1) + \frac{1}{2} (e^{2Ak_2 t} - 1)}.$$

Чтобы упростить это выражение, запишем обратную величину и разделим на $e^{Ak_2 t}$ числитель и знаменатель. Это даст

$$\frac{a}{x} = \frac{k_2}{k_1} A \frac{e^{Ak_2 t} + e^{-Ak_2 t}}{e^{Ak_2 t} - e^{-Ak_2 t}}, \quad \frac{1}{2} = \frac{k_2}{k_1} A \frac{2 \operatorname{ch} Ak_2 t}{2 \operatorname{sh} Ak_2 t} + \frac{1}{2} = \frac{k_2}{k_1} A \operatorname{cth} Ak_2 t + \frac{1}{2};$$

полученное соотношение имеет вид уравнения, использованного в тексте. При равновесии t равно бесконечности, тогда $\operatorname{cth} Ak_2 t$ становится равным единице, и уравнение приобретает вид

$$\frac{a}{x} = \frac{k_2}{k_1} A + \frac{1}{2} = \frac{k_2}{k_1} \left\{ \sqrt{\frac{k_1}{k_2} a + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2} \right\} + \frac{1}{2},$$

откуда

$$\frac{a}{x} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1} a + \frac{1}{4}}$$

Возводя обе части равенства в квадрат, получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x^2}{a-x}.$$

Для малых степеней превращения исходное уравнение имеет вид

$$+ \frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 x^2 = k_2 (\beta^2 - x^2),$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{k_1 a}{k_2}}.$$

Разлагая на простые дроби, найдем, что каждый из коэффициентов равен $1/2\beta$, откуда

$$\int \frac{dx}{\beta-x} + \int \frac{dx}{\beta+x} = \int 2\beta k_2 dt$$

$$- \ln(\beta-x) + \ln(\beta+x) = 2\beta k_2 t + C.$$

Из начального условия следует, что $C=0$. Таким образом,

$$k_2 = \frac{1}{2\beta t} \ln \left\{ \frac{\beta+x}{\beta-x} \right\}.$$

Решая относительно x , получим

$$x = \beta \frac{e^{2k_2\beta t} - 1}{e^{2k_2\beta t} + 1}.$$

Умножив числитель и знаменатель на $e^{-k_2\beta t}$, получим

$$x = \beta \frac{e^{k_2\beta t} - e^{-k_2\beta t}}{e^{k_2\beta t} + e^{-k_2\beta t}} = \beta \frac{2 \operatorname{sh}(k_2\beta t)}{2 \operatorname{ch}(k_2\beta t)} = \beta \operatorname{th}(k_2\beta t).$$

При $t \rightarrow \infty$, $\operatorname{tg}(k_2\beta t) \rightarrow 1$, и поэтому

$$x_{t=\infty} = \beta = \sqrt{\frac{k_1 a}{k_2}}.$$

что отвечает, согласно дифференциальному уравнению, скорости реакции, равной нулю.
6. Обратимые реакции второго порядка:

$$\begin{aligned} + \frac{dx}{dt} &= k_2(a-x)(b-x) - k_4x^2 = (k_2 - k_4) \left\{ x^2 - \frac{k_2(a+b)}{k_2 - k_4} x + \frac{k_2 ab}{k_2 - k_4} \right\} = \\ &= (k_2 - k_4) \left\{ \left[x - \frac{1}{2} \frac{k_2(a+b)}{k_2 - k_4} \right]^2 - \left[\frac{k_2^2(a-b)^2 + 4k_2 k_4 ab}{[2(k_2 - k_4)]^2} \right] \right\} = (k_2 - k_4) \{ (x-\alpha)^2 - \beta^2 \}, \end{aligned}$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{k_2(a+b)}{k_2 - k_4} = \frac{1}{2} \frac{(a+b)}{1-K},$$

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{k_2}{(k_2 - k_4)} \sqrt{(a-b)^2 + 4 \frac{k_4}{k_2} ab} = \frac{1}{2} \frac{1}{(1-K)} \sqrt{(a-b)^2 + 4Kab}$$

и

$$K = \frac{k_4}{k_2}.$$

Таким образом, дифференциальное уравнение можно переписать в виде

$$\frac{dx}{(x-\alpha+\beta)(x-\alpha-\beta)} = (k_2 - k_4) dt.$$

Разлагая на простые дроби

$$\frac{1}{(x-\alpha+\beta)(x-\alpha-\beta)} = -\frac{1}{2\beta} \frac{1}{(x-\alpha+\beta)} + \frac{1}{2\beta} \frac{1}{(x-\alpha-\beta)},$$

получим

$$-\int \frac{dx}{x-\alpha+\beta} + \int \frac{dx}{x-\alpha-\beta} = \int 2\beta (k_2 - k_4) dt,$$

и

$$-\ln(x-\alpha+\beta) + \ln(x-\alpha-\beta) = 2\beta (k_2 - k_4) t + C.$$

Отсюда

$$t = \frac{1}{2\beta (k_2 - k_4)} \ln \left\{ \frac{(\alpha - \beta)(\alpha + \beta - x)}{(\alpha + \beta)(\alpha - \beta - x)} \right\} = \frac{1}{2\beta (k_2 - k_4)} \ln \left\{ \frac{1 - \left(\frac{x}{\alpha + \beta} \right)}{1 - \left(\frac{x}{\alpha - \beta} \right)} \right\}.$$

Чтобы выразить x как функцию t , заметим, что $(\alpha^2 - \beta^2) = \frac{ab}{1-K}$,

$$x = \frac{ab}{1-K} \left\{ \alpha + \beta \left[\frac{e^{2(k_2 - k_4)\beta t} + 1}{e^{2(k_2 - k_4)\beta t} - 1} \right] \right\}^{-1}.$$

Умножая в квадратных скобках числитель и знаменатель на $e^{-(k_2 - k_4)\beta t}$, получим

$$x = \frac{ab}{1-K} (\alpha + \beta \operatorname{cth} [(k_2 - k_4)\beta t])^{-1}.$$

Для случая, когда $a = b$,

$$\alpha = \frac{a}{1-K},$$

$$\beta = \frac{a\sqrt{K}}{1-K},$$

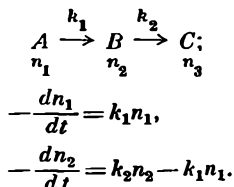
и поэтому

$$k_2 t = \frac{1}{2a\sqrt{K}} \ln \left\{ \frac{1 - \frac{x}{a}(1 - \sqrt{K})}{1 - \frac{x}{a}(1 + \sqrt{K})} \right\}$$

и

$$\frac{x}{a} = \left\{ 1 + \sqrt{\frac{k_4}{k_2}} \operatorname{cth} [a\sqrt{k_2 k_4} t] \right\}^{-1}.$$

7. Последовательные реакции первого порядка:



Интегрирование первого уравнения сразу дает

$$n_1 = n_0 e^{-k_1 t},$$

а второе уравнение приобретает вид

$$-\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_2 - k_1 n_0 e^{-k_1 t},$$

или

$$\frac{dn_2}{dt} + k_2 n_2 = k_1 n_0 e^{-k_1 t}.$$

Это обычное линейное дифференциальное уравнение первого порядка. Можно показать, что его решение имеет вид

$$\begin{aligned} n_2 &= e^{-k_2 t} \int e^{+k_2 t} (k_1 n_0 e^{-k_1 t}) dt + C e^{-k_2 t} = k_1 n_0 e^{-k_2 t} \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C e^{-k_2 t} = \\ &= k_1 n_0 e^{-k_2 t} \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{(k_2 - k_1)} + C e^{-k_2 t}. \end{aligned}$$

При $t=0$, $n_2=0$, поэтому

$$C = -\frac{k_1 n_0}{(k_2 - k_1)};$$

таким образом,

$$n_2 = n_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \}.$$

Учитывая, что

$$n_0 = n_1 + n_2 + n_3,$$

и используя найденные выражения для n_1 и n_2 , получим

$$n_3 = n_0 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right\}.$$

8. Параллельные реакции первого и второго порядков:

$$+ \frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x)^2,$$

или

$$\frac{dx}{(a-x) \left(a + \frac{k_1}{k_2} - x \right)} = k_2 dt.$$

Разлагая на простые дроби, получим

$$\frac{dx}{(a-x) \left(a + \frac{k_1}{k_2} - x \right)} = \frac{k_2}{k_1} \left\{ \frac{dx}{a-x} - \frac{dx}{a + \frac{k_1}{k_2} - x} \right\};$$

поэтому

$$\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{a + \frac{k_1}{k_2} - x} = \int k_1 dt.$$

Интегрирование дает

$$-\ln(a-x) + \ln \left(a + \frac{k_1}{k_2} - x \right) = k_1 t + C.$$

Из начальных условий следует, что

$$C = -\ln a - \ln \left(a + \frac{k_1}{k_2} \right);$$

откуда

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a-x}{a-x} \right),$$

или

$$\frac{x}{a} = \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - \alpha e^{-k_1 t}},$$

где

$$\alpha = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2 a}$$

Приложение 10

Частота колебаний молекулы в конденсированной системе в случае, когда межмолекулярные силы описываются уравнением Ми

Предполагается, что энергия взаимодействия ψ отдельной молекулы с окружающими ее молекулами зависит только от среднего межмолекулярного расстояния a ,

причем $a^2 = x^2 + y^2 + z^2$ и, следовательно, $\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{x}{a}$.

Составим уравнения: $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial a}\right) \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{x}{a} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a}\right)$

и соответственно

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{x}{a} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial a}\right] = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a}\right) + \frac{x}{a} \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a}\right) \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right) + x \left(\frac{\partial \psi}{\partial a}\right) \left(-\frac{1}{a^2} \frac{\partial a}{\partial x}\right) = \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) \frac{1}{a} \frac{\partial \psi}{\partial a} + \frac{x^2}{a^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2}.$$

Для линейного смещения dx можно написать

$$\psi = \psi(a) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) dx + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right) (dx)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}\right) (dx)^3 + \dots$$

Поскольку среднее значение dx равно нулю, второй и четвертый члены исчезают. Кроме того, так как среднее значение x^2/a^2 равно $1/3$, то, пренебрегая высшими членами, получим использованное в тексте выражение

$$\psi - \psi(a) = \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} + \frac{2}{a} \frac{\partial \psi}{\partial a}\right) (dx)^2.$$

Коэффициент при $(dx)^4$ равен $\frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^4 \psi}{\partial a^4} + \frac{4}{a} \frac{\partial^3 \psi}{\partial a^3}\right)$.

Приложение 11

Численные значения некоторых физико-химических постоянных

Постоянная величина	Символ	Численное значение
Скорость света в вакууме	c	$2,9979 \cdot 10^{10}$ см/сек
Постоянная Фарадея	F	$9,6493 \cdot 10^4$ к/г-экв
Заряд электрона	e	$4,802 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.
Число Авогадро	N_0	$6,024 \cdot 10^{23}$ молекул на 1 моль
Газовая постоянная	R	$8,3144 \cdot 10^7$ эрг/град·моль
»	R	$1,9872$ кал/град·моль
»	R	$0,082054$ л·атм/град·моль
Постоянная Больцмана	k	$1,3803 \cdot 10^{-16}$ эрг/град·молекула
Абсолютная температура	T	$273,16 + t^\circ$
Ускорение поля земного притяжения	g	$980,665$ см·сек ⁻²
Постоянная Джоуля	J	$4,1840 \cdot 10^7$ эрг/кал
Стандартный молярный объем газа	V^0	$2,2415 \cdot 10^4$ см ³ /моль
Постоянная Планка	h	$6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек
Масса покоя протона	m_H	$1,673 \cdot 10^{-24}$ г
Масса покоя электрона	m_e	$9,109 \cdot 10^{-28}$ г
Отношение масс покоя протона и электрона	m_H/m_e	$1,837 \cdot 10^3$
Стандартное атмосферное давление	P^0	$1,0132 \cdot 10^6$ дин/см ²

Переходные множители:

$1 \text{ эв} = 1,6018 \cdot 10^{-12}$ эрг/молекула $= 2,3062 \cdot 10^4$ кал/моль. Величина $h\nu$ на 1 молекулу (ω в см⁻¹) $= 2,8591 \omega$ кал/мол.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Автокатализ 1084, 1089
 Аденин 1031
 Адсорбция
 из смесей 853
 избирательная 851
 изотерма Гиббса 822, 843
 Лэнгмюра 832
 статистическая 835
 многослойная 843
 на искривленной поверхности 847
 энергия 835, 838
 Азеотроп 695, 718
 Азид ион 460
 Азот 623, 630, 845
 атомный вес 14
 объем 192
 «радиус» 31
 вязкость 549, 555, 558
 давление пара 625, 635
 диоксид 409, 414, 425, 460, 639
 ионизация 210
 ковалентная связь 178
 критические постоянные 530
 масса ядра 218
 межъядерное расстояние 460
 молекулярный радиус 549
 окись 300, 342, 381, 386, 394, 397, 460,
 530, 546, 625, 863, 901, 976, 996
 переход в твердое состояние 509
 поверхностная энергия 814
 поляризация 394, 399
 постоянная сил притяжения 352, 401
 постоянные Ван-дер-Ваальса 402
 пятиокись 967, 1075
 реакция с кислородом 863
 сжимаемость 192
 спектр комбинационного рассеяния
 430
 спектроскопические постоянные 381
 теплоемкость 384
 теплопроводность 560
 теплота адсорбции 835
 испарения 247
 плавления 246
 четыреокись 455, 457, 890, 894, 902,
 974
 энергия диссоциации 901
 энтропия 385, 389

 Азотистая кислота 887
 Азотистый ангидрид 450
 Азотная кислота 435, 745, 752, 923, 1075
 Актиний 210, 213
 Актинон 210
 Алкил галогениды 469, 489, 543, 1080
 1081, 1085
 Алкил изоцианиды 342, 344
 Алкиламмоний пикраты 746
 Алкилцианиды 342, 344
 Алмаз (см. также Углерод) 95, 478, 479, 507
 Альбумин 854
 Алюминий 14, 31, 191, 299, 578, 581, 582
 бензолкамфарный 1075
 гидрид 363
 ион 775
 соли 481
 Амага единица 533
 Амид N-метил 511
 Амиды первичные 511
 Амины 621
 Аммиак 222, 248, 273, 302, 342, 448, 459,
 468, 498, 530, 546, 549, 620, 716, 755,
 835, 902, 919, 922, 942, 1034, 1037
 Аммоний галогениды 485, 498, 509
 ион 454, 489, 509, 756, 768, 771, 780,
 1081
 нитрат 509
 потенциальный барьер 232
 српшстый 931
 хлористый 489
 Амфолиты 854
 Ангармоничность 366, 650, 654, 657
 Анлин 637, 639
 Антрахинон 681
 Антрацен 486, 681
 Арагонит 931
 Арбутин 1031
 Аргон (см. также Инертные элементы)
 201, 534, 651, 843
 Арсенаты 473
 Арсенид ион 1098
 Арсин 902
 Ассоциация в газах 339, 563, 897
 в растворах 709, 710, 896, 899, 937
 ионов 797, 974, 998
 Атомизация, энергия 904
 Атомы 12, 14
 возбужденные 376
 время жизни 1053

Атомы

- радиоактивные 204
- реакции с молекулами 980, 1011
- рентгеновские спектры 196
- соединение 974, 994
- электронная структура 111, 224
- Ацетальдегид 904
- Ацетилен 342, 438, 440, 460, 486, 530, 546, 904
- Ацетиленид 450
- Ацетон 457, 460, 621, 639, 648, 678, 695, 711, 718, 731, 736, 755, 773, 904, 1015, 1084
- Ацетондикарбоновая кислота 1034
- Ацетофенон 639, 773, 1075, 1109
- Аэрозоли 1049

Б

- Барьер параболический 175
 - прямоугольный 174
 - треугольный 174
- Барий (см. также Щелочноземельные элементы) 14, 31, 192
- Барий сульфат 822
- Белки 37, 512, 851
- Бензальдегид 1083
- Бензилбензоат 704
- Бензиловый спирт 639
- Бензоилглицин 1033
- Бензоилкамфара 892
- Бензойн 1083
- Бензол 245, 248, 342, 457, 460, 485, 530, 549, 621, 637, 648, 663, 665, 676, 679, 681, 683, 699, 702, 708, 773, 808, 814, 897, 904, 908
- Бензофенон 510, 917
 - оксим 1034
- Бериллий 14, 31, 191, 218, 483
 - бензилкамфарный 711
 - соли 481
- Бинарные растворы, термодинамические функции 705
- Бозе — Эйнштейна статистика 564
- Бор 14, 31, 191
 - галогениды 444
- Борнеол 919
- Бром (см. также Галогены) 297, 620, 1002
 - атомарный 1019
 - цианид 460
- Бромат иод 449
- Бромацетат иод 1098
- Броуновское движение 22, 63
- Бутадиен 435
- Бутан четвертичный 435, 457, 467, 904
- Бутиловый спирт четвертичный 773

В

- Валентность 15, 183, 189, 211, 229, 434
- Валентный угол 408, 451, 460
- Ванпочка Лэнгмюра 826
- Вес атомный 14, 187
 - молекулярный 19
 - моля 13
 - эквивалент 15
- Взрывы в газах 1064

- Вириала теорема 74, 830
 - уравнение 532
- Вирусы 512
- Висмут 14, 31, 192, 666
 - треххлористый 448
- Вода 619, 620, 630
 - активность в ацетоне 736
 - валентный угол 460
 - вязкость жидкости 640
 - пара 549
 - давление пара 253, 625
 - дипольный момент 273, 421
 - диссоциация 770
 - длина связи 460
 - изменение объема при плавлении 666
 - критические постоянные 530, 543
 - моменты инерции 408, 420
 - оптические постоянные 342
 - парциальное давление 693
 - полярное взаимодействие 302
 - поляризация 421, 425
 - сил притяжения 427
 - потенциал понижения 435
 - свободная энергия 245, 418
 - образования 875
 - структура молекулы 425
 - температура замерзания 249
 - теплоемкость пара 384, 546
 - теплосодержание 245
 - теплота atomизации 902
 - испарения 248
 - плавления 246, 919
 - частоты колебаний 414
 - электростатическая модель 425
 - энтропия 416, 417
- Водород 623, 829, 1019
 - адсорбция 841
 - атомный вес 14, 217
 - объем 192
 - радиус 971, 1019
 - спектр 104
 - бромистый 272, 366, 374, 381, 384, 386, 396, 399, 764, 863, 867, 901, 1002, 1008, 1019, 1061
 - внутриатомная энергия 373
 - волновая теория 148
 - вязкость 549, 555
 - галогениды 381, 956
 - вязкость жидкости 639
 - пара 549
 - давление пара 625
 - дипольные моменты 273
 - диэлектрическая проницаемость 773
 - оптические постоянные 342
 - переход в твердое состояние 509
 - полярное взаимодействие 302
 - постоянные Ван-дер-Ваальса 402
 - сил притяжения 401
 - спектроскопические 366, 368, 371, 374, 381, 382
 - разложение 860, 863, 867
 - свободная энергия 389
 - температуры кипения 247—248
 - плавления 246
 - теплоемкость 384
 - теплота испарения 247—248
 - плавления 155, 958
 - разбавления 790

Водород

- галогениды
- теплота
 - растворения 764
- тройная точка 919
- фотолиз 1059
- частоты в спектрах комбинацион-ного рассеяния 431
- числа переноса 764
- эквивалентная электропровод-ность 745
- энтропия 386
- дейтеро 371, 381, 863, 1019
- диссоциация при столкновениях 1056
- изменение объема при плавлении 666
- ингибирование 1002
- кинетика взаимодействия с бромом 1003, 1011
- дейтерием 878
- иодом 976
- кислородом 1039, 1067
- ковалентная связь 178, 901
- молекулярный ион 379
- мольный объем 663
- оптические постоянные 342
- орто-пара 135, 389, 860, 879, 971
- орто, пара 1005
- перенапряжение 962
- поверхностная энергия 814, 816, 840
- поляризация 394, 399
- постоянная сил притяжения 352
- постоянные критические 530
- спектроскопические 370, 379, 381
- сжимаемость 192
- спектр комбинационного рассеяния 432
- температура кипения 247, 543
- теплоемкость 384, 546
- теплота испарения 248
- плавления 246
- тяжелый (см. дейтерий)
- фотохимические реакции 1061
- фтористый 381
- цианистый 246, 248, 408, 423, 606
- 625, 755, 863, 902
- энергия внутриатомная 373
- диссоциации 373, 379, 901
- межмолекулярного взаимодей-ствия 293, 300
- энтропия 251, 386
- Водородная связь 896
- Водородный ион гидратация 498, 768, 780
- катализ 1091, 1110
- парциальная теплоемкость 792
- парциальный мольный объем 792
- подвижность 865
- рефракция 356
- Вольфрам 14, 31, 192, 841
- Вращение заторможенное 455
- в плоскости 323
- квантованное 162
- пространственное 79, 324
- Вырожденность 312, 560
- Вюртцит 480, 498
- Вязкость газов 17, 29, 58, 291, 548, 558
- жидкостей 635, 637
- определение 643
- растворов 702

Г

- Гадолиний соли 481
- Газ двумерный 837
- Газовые законы идеальные 12, 41
- Газы 525
- Галлий 14, 31, 192
- Галогениды 381
- Галогены 1007
- атомный вес 14
- объем 192
- вязкость газов 549, 552
- жидкостей 639
- давление паров 625
- изменение объема при плавлении 666
- кинетика замещения при насыщенном атоме углерода 1081, 1111
- реакций с водородом 983, 987, 1003
- колебания в кристаллах 500
- межмолекулярная энергия 300
- межмолекулярные реакции 895
- межъядерные расстояния 467
- металлы 1040
- оптические постоянные 342, 371, 377, 381
- подвижность 756
- поляризация 397, 399
- постоянная сил отталкивания 494
- притяжения 352
- постоянные Ван-дер-Ваальса 402, 625
- «радиус» 31, 549
- растворимость 676
- рефракция 356
- свободная энергия 389
- сжимаемость 192, 296
- температура кипения 248
- плавления 192, 246
- теория гидратации 777
- теплоемкость 384
- теплота гидратации 768
- диссоциации 496, 873
- испарения 248
- плавления 246, 919
- термическая диссоциация 481, 871, 895
- тройные точки 919
- удельная теплоемкость 792
- удельный объем 775
- фотохимическая диссоциация 376
- энергия связи 901
- энтропия 386, 771
- Гексагональная упаковка 482
- Гексан 344, 639, 648, 773, 897
- Гелий 639
- атомный вес 14, 218
- объем 192
- давление пара 626
- кристаллический 290
- межъядерное расстояние 340
- молекулы 363
- образование из водорода 215
- постоянная сил притяжения 352
- постоянные межмолекулярной энер-гии 293, 300
- сжимаемость 192
- спектр однократно ионизированного атома 105
- теплоемкость 333
- энтропия 335
- ядро 174

- Гемоглобин 82, 509, 512, 714
 Гептан 629
 Германий 480
 тетраметил 466
 тетраэтил 1015
 четырёххлористый 466
 Гидразин 455, 457
 Гидратация, теплота 767, 774
 числа 709, 801
 Гидраты кислот 923
 солей 935
 Гидроксил ион 356, 487, 755, 768, 771, 1084
 Гидролиз 851, 875, 1078, 1081, 1084, 1109
 Глицерол 296, 637, 639, 640
 Глицин 489, 755
 Глобин 32
 Глюкоза 755, 1078
 Глюкозидаза 1031
 Гранецентрированная кубическая решетка 285
 Графит (см. также Углерод) 485
- Д
- Давление
 влияние на диссоциацию газов 902
 скорость реакции 1099
 электропроводность 583
 кинетическое и статическое 237, 537, 570, 620
 определение 239
 осмотическое 17, 29, 39, 698, 709, 712, 728, 960
 парциальное 676, 692, 729, 867, 932
 Движение беспорядочное 63, 645
 законы 269
 свободное 313
 Двойной слой 828
 Двухатомные молекулы 359, 900
 Дейтерий 663, 666
 атомный спектр 109
 окись 408, 409, 414, 417, 530
 орто-пара 393, 881, 1106
 реакция с бромом 1019
 водородом 1019
 хлористым водородом 987
 спектр комбинационного рассеяния 432
 сульфид 414
 температура замерзания 251
 теплота адсорбции 840
 энтропия 251
 Дейтероацетилен 439, 440
 Дейтерометан 451
 Дейтерофосфин 448
 Декагидронафталин 627
 Денатурация 851
 Десорбция 832, 1032
 Дефект массы 141
 Дефекты по Френкелю 507
 по Шоттки 507
 Деформация 459
 Джоуля — Кельвина эффект 531
 Диазометан 1021
 Диазоуксусный эфир 1081
 Диализ 853
 Диаметр молекул 29, 548
 2,2'-Диамино-6,6'-диметил-дифенил 973, 1075
- Дицетоновый спирт 1093
 Дибензил 711
 Дигалогенбензолы 469
 Димеризация в газах 568
 жидкостях 1101
 растворах 435, 710, 896, 937, 941
 Диметиламмоний хлористый 744
 Диметиланилин 1081
 Диметилловый эфир 460, 904, 978
 Диметилсульфат 509, 1081
 Диморфизм 484, 917
 Динитробензол 469, 840
 Диоксан 344, 1080
 Дипольный момент 273, 393, 447, 468
 определение 326
 наведенный 276
 постоянный 271
 функция распределения 325
 Дисперсия 341, 349
 Диссоциация двухатомных молекул 373, 381, 900
 в растворах 1087
 коллоидов 836
 константа 752, 755, 775
 электролитическая 748, 974
 Дифенил 485
 производные, рацемизация 1016
 Дифракция 129, 462
 Диффузия 23, 29
 в газах 61
 растворах электролитов 213, 759, 789
 реальных 708
 регулярных 702
 твердых телах 590
 плоской поверхности 1045
 сферической поверхности 1047, 1050
 цилиндрической поверхности 1046
 Дихлорбензол 920
 Диэлектрическая проницаемость 270
 в поверхностном слое 829
 влияние на водородную связь 897
 газов 393
 жидкостей 773
 Диэтиловый эфир 549, 700, 711, 897, 1016, 1034
 Диэтилсульфид 1081
 Древесный уголь 835
 Дублеты 112, 124, 193, 223
 Дымь 1049
- Ж
- Железо 14, 32, 192
 Жидкости 243, 249, 343, 616
 Жирные кислоты 827
- З
- Закись азота 290, 300, 342, 350, 414, 425, 427, 435, 460, 466, 530, 546, 549, 814, 1037
 Закон Бойля 13
 Больцмана 33
 Брегга 27, 474
 Видемана — Франца 575
 Вина 91
 Гейгера — Наттолла 208

Закон

- Гей-Люссака 13
- Генри 684, 729
- идеальных газов 12
- Кальете — Матгаса 528
- Кельвина 819
- Келлера 107
- Кирхгофа 256
- Кольрауша 744
- Коша 473
- Максвелла 39
- Мозли 198
- Нернста 936
- Ньютона 269
- Оствальда 751
- Пуазейля 635
- рассеяния (Резерфорда) 196, 465
- Рауля 676
- Резерфорда — Содди 213
- Стефана 89
- Стефана — Максвелла, 63
- Стокса 71
- Траубе 825
- Фика 23, 1044
- Чеммена 101
- Шарля 13
- Эйнштейна (фотоэлектрический) 101
- равномерного распределения 49, 320
- Эвенса 814, 816
- Замещение насыщенного углеродного атома 1077, 1081, 1108, 1110
- Заряд электрона 21
- ядра 193
- эффективный 353
- Золото 14, 31, 192, 478, 576, 591, 1049
- сплавы с медью 920

И

- Избыточность 473
- Излучение видимое 26, 133
- гамма 202
- инфракрасное 96
- остаточное 96
- положительное 213
- рентгеновское 26
- термическое 88
- Изомасляная кислота 344
- Изогегетические растворы 688
- Изомеры 328
- Изоморфизм 473
- Изопентан 525, 827
- Изотерма адсорбции Гиббса, 822
- Лейдена 533
- Лэнгмюра 832
- Изотермические процессы 525
- Изохора 862, 877
- Изоэлектрическая точка 853
- Ингибиторы 1035
- Индукция 276
- Инертные газы 305, 509
- Инертные элементы 478, 530, 546, 549, 552
- адсорбция 833, 835
- атомные веса 14
- объемы 192
- постоянные уравнения Ми 291, 293
- давление пара 625, 635
- константы сил притяжения 337, 350

- Инертные элементы
- криптон 857
- ксенон 837
- оптические постоянные 342
- поверхностные свойства 814
- «радиусы» 37, 549
- температура плавления 192, 246
- термические данные 290
- энергия решетки 246, 248
- энтропия 280
- эффективный заряд ядра 353
- Иод (см. также Галогены) 201, 680, 700, 840
- монобромид 863, 895, 901
- моноклорид 467, 481, 895, 901, 917
- цианистый 405, 409, 414
- Иодноватая кислота 753
- Иодноватистая кислота 1087
- Иодноуксусная кислота, ион 1098
- Иодхлорбензол 920
- Ионизация, потенциал 189, 230, 381, 435
- α -частицами 203
- Ионная конфигурация 1081
- пара 499, 797
- сила 1095
- Ионные реакции 998, 1095
- Ионы газообразные 19, 209, 975
- комплексные 764
- координационное число 488
- радиоактивные 213
- рефракция 356
- сольватация 741
- способность тушения флюоресценции 1057
- Иридий 14, 32, 192

К

- Кадмий 14, 31, 192, 199, 335, 483, 625, 666, 1041
- окись 1049
- теллурид 481
- Калий (см. также Щелочные металлы)
- галогениды 496
- ион 464, 745, 756, 758, 764, 768, 771, 777
- перманганат 770
- тиоционат 745
- хлористый 481, 845
- Калория 235
- Кальций (см. также Щелочноземельные металлы)
- карбонат 928
- сульфат 822
- фторид 481
- Кальцит 489, 507, 929, 1040
- Каменная соль 285, 491
- Камфара 919
- Каолин 1049
- Капли 809, 1050
- Карбазол 627
- Карбонат-ион 445, 487, 771
- Карбонаты 188
- Карбонилсульфид 245, 248, 290, 408, 409, 414, 416, 417, 418, 425, 466, 620, 902, 1078
- Карбонильная группа 432
- Карборунд 481
- Каталаза 1034
- Катализ 979, 1029, 1033, 1088
- атомами 980, 1090

- Катализ
 ионами водорода 1091, 1110
 ионами гидроксила 1093
 неполярными молекулами 983
 полярными молекулами 1089
 слабыми кислотами 1094
 ферментами 1031
 цианид-ионами 1083
 Квадруполь, момент 277, 327
 Квантовая теория 88
 эффективность 1052
 Квантовые числа 104, 115, 120, 123, 125
 Кетен 1020
 Кетоны 511, 627
 Кинетика газовых реакций 966
 гетерогенных реакций 1028
 диффузии в твердых телах 594
 растворения 1051
 Кинетическая теория 15
 энергия, квантовое уравнение 140
 Кипения температура 189, 247, 543, 632, 912
 Кислород, адсорбция на вольфраме 841
 атомный вес 14
 объем 192
 «радиус» 31
 вязкость 549
 давление пара 625
 ионизация 210
 масса ядра 214, 218
 молекулярный радиус 549
 переход в твердое состояние 509
 постоянные критические 530
 оптические 342
 полярные 397
 сил притяжения 401
 спектроскопические 371, 377, 381
 уравнения Ми 300
 реакции с азотом 863
 водородом 1065
 окисью азота 996
 ферментами 1031
 этиленом 1038
 сжимаемость 192
 спектр комбинационного рассеяния 430
 температура кипения 543
 плавления 246
 теплоемкость 384, 546
 теплота испарения 248
 плавления 246
 энергия диссоциации 901
 энтропия 386
 Кислоты 744, 752, 753, 755, 764, 767,
 776, 789, 1090
 Коагуляция 1049
 Кобальт 14, 32, 192, 201
 перекись 1033
 Когезия 848
 Колебания атомов в кристаллах 97
 внутримолекулярные 373, 381, 412,
 440, 444, 448, 453
 заторможенные 455
 ионов в кристаллах 500
 конденсированной системы 286
 линейные гармонические 77
 молекул в силовом поле 81, 1129
 молекулы бензола 459
 при сжатии 96, 290
 электронов 115, 346
 Коллоиды 22, 853, 1049
 Комбинационное рассеяние 427
 Комбинационный принцип 104
 Комплекс критический 1106
 образования 710, 899, 922, 1029
 сопряженный 141
 Конго красный 960
 Конгруэнтная точка плавления 922
 Конденсация Бозе — Эйнштейна 566
 коэффициент 510
 Константа скорости радиоактивного рас-
 пада 205
 Конфигурация электронная 224
 Координационное число в гидратах 927
 жидкостях 816
 кристаллах 486, 764, 777
 в химических реакциях 1111
 на поверхности 820
 Коэффициент accommodations 840
 активности 732, 800
 виртальный 533, 535
 каталитический 1088
 конденсации 510
 криоскопический, 734
 осмотический 749
 приведенный 785
 расширения 242, 299, 488, 525, 537,
 620, 656, 711
 сжимаемости (см. Сжимаемость)
 электрометрический 952, 955
 Кремний 14, 31, 479
 тетраметил 466
 четырёххлористый 342, 466
 Криптон (см. Инертные элементы)
 Критические явления 55, 426, 525, 544
 Ксантин 1031
 Ксенон (см. Инертные элементы)
 Ксилоза 1078
 Кюри 230
- Л
- Ламбда точка 626
 Лантана нитрат 750
 Лёд 13, 921, 925
 Ленарда-Джонса потенциал 283
 Литий (см. также Щелочные металлы)
 111, 218
 галогениды 27, 475, 497
 ион 487, 756, 758, 768, 771, 778
 хлорид 354, 743, 764
 Лучи катодные 193
 космические 215
 рентгеновские, дифракция 129
 отражение 25, 126
 поглощение 199
 рассеяние 438, 462
 спектр 193, 196
- М
- Магнетон 121
 Магний 14, 31, 191, 334
 окись 1049
 оксалат 745
 соли 481
 Магнитная восприимчивость 189, 609
 Магнитное поле 326, 609
 Магнитный резонанс, расширение линий
 231, спектр 250

Мальтоза 1031
 Манноза 1078
 Марганец 14, 31, 191
 сульфат 473
 Масс-спектрограф 213
 Масса дефект 141
 остаток 120, 194
 эффективная 320
 Медь 14, 31, 192, 299, 335, 478, 591
 галогениды 481
 ионы 756, 768, 771, 1035
 сплавы с золотом 593
 с цинком 596
 сульфат 473
 Мембранное равновесие 17, 959
 Металлы 575
 адсорбция водорода 188
 гексагональная упаковка 483
 электрическая проводимость 60
 Метан 246, 248, 300, 342, 451, 454, 460, 509,
 511, 530, 543, 549, 552, 627, 663, 665, 904,
 919
 Метил бромистый 571, 621
 галогениды 435, 460, 466, 530, 549,
 627, 684, 903, 1007, 1080
 глюкозид 1031
 иодистый 620, 705, 706
 фтористый (см. также Метил галогениды) 303
 хлористый (см. также Метил галогениды) 273, 450, 620, 621, 924
 цианистый 456, 530, 744, 747
 Метилаль 695
 Метиламин 451, 457, 904
 Метиленовая цепь 1031
 дихлорид 273, 468, 705
 радикал 414
 Метилмеркаптан 457
 Метилметакрилат 432
 Метилнитрат 1015
 Метиловый спирт 248, 296, 301, 456, 509,
 620, 627, 640, 648, 706, 747, 773, 904
 Метилсульфат 627
 Мн, уравнение 305
 Миграция атомов 660
 ионов 757
 Миоглобин 512
 Миристиновая кислота 826, 829
 Модель молекулярная 77, 402, 438, 441,
 450, 453, 456
 Момент магнитный 121
 Моменты инерции 359, 365, 407, 420,
 438, 450
 Монослой 825 829
 Монохлоруксусная кислота 753, 755, 1078,
 1098
 Мочевина 888, 1031, 1081
 Мрамор 1040
 Муравьиная кислота 435, 755, 897
 Мутаротация 1078
 Мышьяк 14, 31, 191, 801
 соединение 448, 466, 902
 Мышьяковистая кислота 888

Н

Натрий (см. также Щелочные металлы)
 атомарный 1002, 1006

Натрий
 галогениды 496
 гипохлорит 1033
 хлористый 474, 471
 Нафталин 246, 248, 486, 583, 627, 683, 920
 Нафтол 920
 Нейтрон 215
 Неон (см. Инертные элементы)
 Неопределенность 175
 Нептуний 213
 шестифтористый 964
 Никель 14, 32, 192, 201, 613, 577, 590
 карбонил 466
 сульфат 473
 Нитрамид 455
 Нитрат-ион 444, 509
 Нитрозил бромистый 902, 976
 Нитрометан 510, 904
 Нитропропан 720
 Нитрофенол 755
 Нонадекановая кислота 825
 Нулевая линия 363
 энергия 144, 168, 375

О

Объем атомный 25
 изменение при плавлении 665
 смешивании 718, 926
 фазовых переходах 249
 попов 25
 мольный 19, 27, 350
 жидкостей 662
 паров 771
 кажущийся 719
 растворов 354, 712, 717
 твердых тел 662
 углеводородов 489
 определение 239
 парциальный 713
 Объемноцентрированная решетка 285, 488
 Озон 342, 409, 414, 1075
 Оксиды 476, 481, 494
 Оксид алюминия 450
 Октан 630, 641, 648
 Олеиновая кислота 678
 Олово 14, 31, 192, 479, 639, 666
 хлористое 248, 301, 342, 466, 530
 Омыление 1043, 1084
 Орбиты электронов 109
 эллиптические 115
 Орбитальность 182
 Ортофосфорная кислота, ион 454
 Осмос 17, 29, 39, 698, 709, 712, 728, 960
 Остаточные лучи, частота 96
 Осцилляторы
 линейные ангармонические 162
 гармонические 77, 141
 связанные, квантовые 166
 классические 49
 трехмерные 146
 Отбор правило 122, 364
 Отражение света 135
 рентгеновских лучей 126

П

Палладий 14, 32, 192, 590

- Пар**
 давление над жидкостями 249, 617
 кристаллами 497
 металлами 577
 сферическими поверхностями 818
 кинетическая теория 633
 пересыщенный 19, 202
 рефракция 343
 термодинамическая теория 630
 энтропия, свободная энергия и теплоемкость 247
- Парциальные величины** 261, 354
- Пентан** (см. также **Предельные углеводороды**) 290, 296, 300, 541, 570
- Перегрупировка Бекмана** 1077, 1089
- Перекись водорода** 441, 902, 1034
- Перенапряжение** 961
- Переноса числа** 760
 явление 57
- Переход энергии** 591
- Периодичность** 103, 187, 190, 757
- Персульфат ион** 1078
- Перфторгексадекан** 511
- Перхлорат-ион** 454, 746, 756, 771
- Пикриновая кислота** 939
- Пинен** 1022
- Пиридин** 549
- Плавиновый шпат**
- Плавление** (см. также **Теплота**) 243, 578, 918
 изменение диэлектрических свойств 510
 объема 665
 сопротивления 584
 упорядоченности 660
 теория Леннард-Джонса 667
- Платина** 14, 32, 192, 1034
- Плотность** 12, 25, 27
 влияние на вязкость 563
 изменение с высотой 22
 инкремент 713
- Поверхностная энергия** 812, 849
- Поверхностное натяжение** 807
- Поверхностные явления** 809
- Поверхностный слой** 1042
- Поверхность, кинетика взаимодействия** 1040
 площадь 835
 раздела фаз 798, 807, 812, 822
- Поглощение молекулами** 684
 света 359, 375, 991
- Подвижность ионов** 213, 749, 755, 756, 759, 854
- Позитрон** 215
- Показатель преломления** 136, 341, 354, 355
- Поле силы тяжести** 37, 319
 центрифуги 37, 319
- Полимеризация** 435, 815
- Полипептиды** 512
- Половый** 213
- Полосатые спектры** 361
- Полярзуемость** 276, 327, 341, 342
- Порядок и беспорядок** 599, 660
 дальнейдействия 283
 реакции 970
 дробный 980, 1084
 переменный 1030, 1081
- Постоянная Больцмана** 29, 34
 Ван-дер-Ваальса 338, 402, 536
 возвращающей силы 77, 166, 346, 440, 445, 448, 454, 459, 461
- Постоянная**
 газовая 13
 Генри 684
 давления пара 253, 335, 877
 Джоуля 15, 234
 диэлектрическая 270, 773
 критическая 526, 530
 Маделунга 491
 Михаэлиса 1031
 отталкивательная 280, 302, 494
 Плянка 92, 94, 130
 Ридберга 104, 106, 108, 111
 сил межмолекулярного взаимодействия 280, 288, 293, 300, 302, 339, 350, 401, 427
 притяжения 169, 288, 293, 300, 302
 Стефана 89, 94
 структурная 488, 665
 суммирования 285
 Фарадея 19
 численные значения (см. Приложение 10)
 экранирования 353
- Постоянные возвращающей силы** 440, 445, 448, 454, 461
- Потенциал диффузионный** 952
 ионизации 111, 230, 381, 435
 квадратичный 81
 критический 111
- Потенциал мембранный** 855
 Ми 1129
 поверхностный 828
 резонансный 104
 химический 258, 311
 циклический 81
 электрода 947
- Предельные углеводороды** 246, 248, 290, 292, 296, 300, 302, 454, 511, 530, 541, 543, 627, 633, 665
- Прецессия** 122
- Приведенное уравнение** 542
- Принцип исключения** 178, 224
 построения периодической системы 225
 соответствия 113
- Прогрессия** 361
- Пропан** 457
- Прошлен** 246, 248, 627
 дибромистый 677
- Проценовый альдегид** 1022
- Протон** масса 106
 сродство 498
 ядерные реакции 217
- Процесс круговой** 257
- Процессы обратимые** 235

P

- Работа, единицы** 234
- Равновесие ассоциации** 881
 гетерогенное 249, 916
 гомогенное 859
 изотопное 878
 ионное 877
 мембранное 959
 пленок 826
 фотохимическое 1053
 этерификации 890
 Радиальное распределение 294

- Радиация, испускание 108
 поглощение 364
 резонансная 1056
 термическая 88
 Радий 14, 192, 203, 207, 209
 Радикал двухатомный 1021
 метилел 1020
 свободный 231, 1020
 Радиус атомный 31, 108, 193, 300, 549
 ионный 30, 477, 494, 500, 772, 777
 молекулярный 30, 300, 550, 555, 558
 по Стоксу 756, 758, 775
 Радон (см. также Инертные элементы)
 203, 210, 211
 Разбавления теплота 789
 Разделение, дуплет 124, 193
 Распад ядерный 173, 204
 Распределение, закон 936
 по скоростям 43
 по энергии 41
 растворенных веществ 936
 Распространение света 135
 Рассеяние 196, 287
 Расстояние критическое межмолекулярное 1098
 межмолекулярное 488
 межъядерное (см. также Связь длины)
 27, 30, 365, 409, 486
 Растворение кинетика 1051
 теплота 679, 691, 698, 726, 728, 764, 774
 Растворимость, параметры 725
 Растворы идеальные 17, 678, 693, 919
 изомергические 707
 концентрированные электролитов 769
 коэффициенты расширения 719
 мольные объемы 712
 кажущиеся 718
 определение 675
 поляризация, 720
 разбавленные, вязкость 722
 регулярные 726
 сжимаемость 721
 электролитов 741
 Расширение тепловое (см. также Коэффициент расширения) 488, 525, 537
 Рафинажа 1031
 Рацемизация 1016
 Реакции автокаталитические 980, 1086
 атомные 980, 1002, 1005, 1006, 1015, 1018, 1087, 1095
 бром — водород 1003, 1011
 бром — дейтерий 1004
 взрывные 981
 второго порядка 969, 986, 1080, 1081
 гетерогенные 1028
 изотопические 1086
 ингибированные 1031
 ионные 998, 1095
 каталитические 979, 1088
 на поверхностях раздела фаз 1042
 обратимые 863, 885, 972, 975
 параллельные 978, 1084
 первого порядка 967, 1014, 1074
 последовательные 204, 1061, 1076
 свободно радикальные 1021
 сложные 1002, 1087
 смещения 1081
 термические 981
 третьего порядка 970, 1023, 1083
 фотохимические 1028
 Реакции
 цепные 980
 энзиматические 1029
 ядерные 216
 Резонанс 908
 электронов магнитный 232
 Резонанс ядерно-магнитный 230
 Релаксация, время 70, 582
 Рефракция 342
 Решетка алмаза 285, 540, 742
 гексагональная 482
 гранецентрированная кубическая 478
 ионная 490
 координационные числа 488
 металлов 581
 объемноцентрированная кубическая 478, 660
 плавикового шпата 481
 постоянные 285
 простая кубическая 474
 типы 28, 488, 666
 узлы 472
 цинковой обманки 480
 энергия 493, 494, 496
 Ртуть 14, 31, 192, 252, 290, 296, 298, 335, 349, 381, 483, 530, 538, 546, 621, 624, 639, 648, 657, 663, 666, 810, 814, 834, 856
 соли 481, 920
 Рубидий, галогениды 496
 Ряды математические 1117
- С
- Салициловая кислота 776
 Салицил 1031
 Сахароза 18, 680, 682, 693, 697, 851, 1031, 1034, 1092, 1102
 Свет, корпускулы (см. Фотоны)
 передача 135
 поглощение 359, 1053
 распространение 133
 скорость 136
 Свинец 14, 31, 192, 335, 479, 577, 591, 625, 639
 окись 625
 тетраметил 466
 сульфид 625
 Свободная энергия (см. также Энергия свободная) 239, 311, 335, 418, 945
 Свободное пространство 651, 712
 Связь водородная 896
 длина 30, 409, 440, 444, 451, 458, 460, 461, 467, 486, 500, 906, 908
 дипольная 570
 дипольные моменты 469
 ионная 500
 ковалентная 178
 поляризуемость 344
 углы 409, 448, 460
 энергия 258, 873, 901, 907, 910
 Сера 14, 31, 192, 510, 679, 801, 917
 двуокись 246, 248, 342, 414, 418, 422, 423, 425, 427, 459, 466, 533, 543, 546, 549, 625, 869
 моноклорид 441
 Серебро 14, 31, 192, 298, 335, 478, 577, 583
 галогениды 489, 639
 иодистое 481

- Серебро
ион 792
нитрат 745, 746, 763, 770, 776, 921
перхлорат 746
хлористое 766
хромат 770
- Серии спектральные 104, 123
- Серная кислота 435, 754
- Сероводород 246, 248, 273, 302, 342, 409, 414, 417, 425, 431, 435, 459, 546, 549, 685
- Сероуглерод 245, 248, 296, 301, 408, 414, 416, 417, 418, 425, 435, 466, 530, 620, 621, 637, 640, 648, 677, 679, 685, 695, 702, 814, 899
- Сечение тушения флюоресценции 1057
- Сжимаемость, влияние давления 295
жидкостей 616, 620
связь с кинетическим давлением 537
определение 237
растворов 721
связь с температурой плавления 664
функцией распределения 311
частотой колебаний 96, 290
энергий решеток 289, 492, 656
щелочных галогенидов 493
элементов 192, 237
- Сила 269
- Силан 454
- Силы дисперсионные 731
индукционные 731
электростатические 731
- Синглетное состояние 125, 223
- Скорость отраженных электронов 111
радиоактивного распада 203
света 80, 93
среднеквадратичная 17
средняя 43, 44
угловая 80, 108
химических превращений 859
 α -частиц 210
- Смеси газов 567
- Смещение квантового осциллятора 176
классического осциллятора 78
среднее квадратичное 97, 656
эффект изотопии в спектрах 109
- Собственные функции 134
- Соли 475, 741
молекулы 499, 509
- Сольватация 774, 935
- Сольваты 709
- Сопротивление электрическое металлов 580
растворов 742
сплавов 605
- Спектры атомные 218
молекулярные 361
полосатые 361
рентгеновских лучей 193
серии 104, 123
уровни, вырождение 363
- Спин 124
- Спирты 532, 543, 621, 639, 648, 852
- Сплавы 597
- Средний свободный пробег 54, 60, 550, 556
- Сталагмометр 809
- Стандартные состояния 865
- Статистика Бозе — Эйнштейна 564, 587
Максвелла — Больцмана 39, 587
молекулярная, реакций второго порядка 986, 1080
- Статистика
молекулярная, реакций
первого порядка 989, 1074
третьего порядка 994, 1083
Ферми-Дирака 584, 587
- Стационарная концентрация 207, 1062
- Стационарное состояние, гипотеза 1002
- Степени свободы 266, 916
- Стефана отношение 815
- Стильбен 486, 711
- Столкновения двойные между молекулам
51, 986, 1103
деактивация 1020
ионные 998, 1048, 1095
между фотонами и электронами 125
неупругие 111, 1055, 1104
плоские 50
тримолекулярные 56, 974, 995, 997
ядерные 195
- Стронций (см. Щелочноземельные металлы)
- Структурные постоянные 488
- Сублимация 506
давление пара твердых тел 510
металлов 578
солей 496
углерода 258
- Сульфат-ион 453, 454, 771
- Сульфиды 476, 494
- Сульфит-ион 445, 771
- Сульфурил хлористый 869
- Суммы по состояниям 308, 331, 337, 383, 414, 444, 449, 453, 454, 458, 503, 560, 567, 587, 602, 614, 835, 837, 859
- Суммирование, постоянные 285, 491
- Сурьма 14, 31, 192
пятихлористая 869
трехгаллоидная 448, 701, 869
- Сходимость полос 375
- Сцинтилляция 1057

T

- Твердые тела 472, 575
гидратация 935
давление пара 253, 918
дефекты 507
плавление 244, 918
разложение 928
растворение 678
сублимация 510
термические данные 290
термодинамические свойства 242
- Текучесть 635, 748
- Теллур 201
- Теллуриат-ион 1086
- Температура абсолютная 12
Бойля 533
замерзания 734
идеальных растворов 682
реальных растворов 734
регулярных растворов 694
инверсии 532, 539
критическая 527
определение 237
перехода 247, 917
плавления 189, 243, 578, 662, 916
- Теплоемкость газов при постоянном объеме 49, 542, 546, 576

Теплоемкость
 двухатомных газов 383
 жидкостей 621, 657
 изменение при фазовом превращении 255
 химической реакции 256
 одноатомных газов 332
 жидкостей 659
 твердых тел 94
 при постоянном объеме и давлении 236
 связанная с процессом упорядочения и разупорядочения 607
 связь с суммой по состояниям 311
 электролитов 790
 Теплопроводность 59, 557, 575
 Теплосодержание 237
 жидкостей 243, 632
 паров 247
 твердых тел 242
 Теплота адсорбции 835, 838
 атомизации 902
 гидратации 767, 774
 десорбции 842
 димеризации 896
 диссоциации 374, 381, 870, 890
 единицы 235
 ионизации 501, 755
 испарения 247, 625
 истечения 684
 кристаллизации 926
 механический эквивалент 15, 235
 образования 256
 поверхности 814
 подсти 820
 плавления 244, 629, 660, 683, 918
 разбавления 789
 растворения 679, 725, 764
 сгорания 256, 902
 смещения 690, 698
 сублимации 338, 510, 577, 901
 удельная (см. Теплоемкость)
 химических реакций 866, 888, 930, 946
 Термическое расширение 189, 489, 656
 Термодинамика 234
 Термоионизация 38, 194, 587
 Термохимия 256
 Термоэлектричество 38
 Термы спектральные 196
 Тетраметиламмоний иодистый 770
 ион 435
 пикрат 743, 747
 хлорный 744
 Тетрахлорфенолсульфофталепин 1098
 Тетрохлорэтан 639, 1075
 Тиосульфат-ион 1098
 Тиофен 549
 Титан четыреххлористый 466
 Толан 486, 711
 Толуидин 899
 Толуол 549, 639, 704
 Торий 14, 31, 192, 209, 212
 Точка Кюри 614
 тройная 244, 917
 Трибромуксусная кислота 1078
 Трибромид-ион 487, 1087
 Трилаурин 1044
 Триметиламин 246, 248, 457, 466, 621, 627
 Тринитробензойная кислота 1034, 1075, 1078

Тринитробензол 711
 Триpletное состояние 223
 Трипсин 1033
 Трихлорметилформиат 1022
 Трихлоруксусная кислота 1034, 1078
 Триэтилсульфоний бромистый 980, 1076
 Тройная точка 244, 917
 Туннельный эффект 170, 1019
 Тяжелая вода (см. Дейтерий окись)

У

Углеводороды 629, 827
 гидраты 925
 давление пара 627
 критические постоянные 530
 рефракция 343
 температура кипения 543
 плавления 270, 543
 теплоемкости 546
 теплота испарения 248
 плавления 246
 сублимации 253, 511
 Углерод
 атомный вес 14
 объем 192
 рефракция 343
 валентность 185
 диоксид 214, 245, 258, 290, 301, 342, 350, 384, 408, 409, 412, 414, 417, 418, 422, 424, 425, 435, 460, 466, 488, 525, 530, 546, 547, 549, 552, 558, 635, 685, 834, 1078
 масса ядра 214, 218
 недоокись 450
 окись 214, 245, 247, 290, 300, 342, 350, 381, 385, 386, 389, 401, 530, 545, 620, 635, 814, 901
 полосы Свана 361
 расстояние между атомами углерода 439, 440, 458, 460, 486, 908
 структура алмаза 478
 графита 485
 теплоемкость 95, 98
 теплота сгорания 258
 сублимации 901
 частота колебаний 99
 четырегалогенный 305, 454, 459, 466, 627
 четырехлористый 245, 248, 252, 290, 296, 300, 342, 350, 454, 530, 619, 620, 621, 630, 640, 641, 648, 663, 665, 683, 697, 699, 705, 776, 813, 814, 897, 1075
 фотоэлектрическая работа выхода 102
 Угольная кислота 755
 Уксусная кислота 639, 745, 752, 897, 937
 Уксусный ангидрид 1081
 Уран 4, 31, 192, 207, 209, 212
 Уреаза 1031

Ф

Фаз правило 266
 Фазовое равновесие 260, 916
 Фенил галогениды 468, 530, 648
 Фенилбензилметилаллиламмоний бромистый 1075

Фенилендиамин 469
 Фенилпропиоловая кислота 1086
 Ферменты 512, 851, 1031
 Ферромагнетизм 609
 Флюктуации 63, 708
 Флюоресценция 1064
 Флюорит 491, 835
 Формальдегид 443, 460, 467
 Фосген 433, 621, 904
 Фосфаты 473, 768
 Фосфин 246, 248, 273, 448, 625, 665, 1034
 Фосфор 14, 31, 191, 381, 801, 918
 пятихлористый 869
 трехбромистый 448
 трехфтористый 448, 466
 треххлористый 448, 466, 869
 Фосфорная кислота 755
 Фотоэлектрический эффект 100, 193
 Фотоллиз 1020, 1023, 1059
 Фотоны 126, 130, 136
 Фтор (см. также Галогены) 481, 625, 901
 ион 792
 окись 409, 414, 460, 467, 1015
 Фториды 481
 Фтороуглероды 726
 Функция волновая 136
 собственная 134
 эллиптическая 84
 Фурфурол 627

X

Химический потенциал 258, 311
 Хлор (см. также Галогены) 296, 530, 543, 546, 624, 869
 бромистый 801, 1044
 гидрат 925
 ион 455, 756, 758, 768, 771, 792
 окись 460, 467, 1103
 Хлорамин 1075
 Хлорат-ион 449, 756, 771
 Хлорацетат-ион 1078, 1098
 Хлорбензол 538, 773, 897
 Хлорвинилдихлорарсин 627
 Хлористая кислота, ион 1081
 Хлористоводородная кислота, ион 1098
 Хлорноватистая кислота 405
 Хлороформ 273, 450, 453, 468, 639, 677, 681, 695, 705, 711, 718, 731, 1075
 Хлоруксусная кислота 753, 755
 о-Хлорфенол 887
 п-Хлорфенол 899
 Хром 14, 31, 191

Ц

Цианамид 450
 Цианат-ион 1081
 Цианид-ион 771, 1083
 Цианоген 246, 248, 438, 440, 466, 625, 902
 галогениды 409, 414
 Циануксусная кислота 776
 Цикл Борна — Габера 495
 общее рассмотрение 257
 Циклизация 1075
 Циклогексан 344, 530, 549, 697, 708
 Циклогексанол 344
 Циклогексанон 344

Циклопентадиен 1101
 Цинк 14, 31, 192, 335, 483, 591, 623
 ионы 1035
 сернистый 202, 480
 сернокислый 473
 соли 481
 хлористый 625
 Цинковая обманка 491
 Цирконий 14, 31, 192
 Цезий (см. также Щелочные металлы)
 хлористый 477, 491
 Цепи длина 1064
 Цепные реакции 980, 1061
 Церий 14, 31, 192

Ч

Частота внутреннего колебания 367, 371, 381, 412, 414, 440, 445, 448, 453, 454, 459
 заторможенного вращения 84
 колебания в поверхностном слое 848
 критическая фотохимическая 1057
 фотоэлектрическая 101
 межатомного колебания 96, 99
 межionного колебания 500
 межмолекулярного колебания 282, 287, 629, 634
 электронных колебаний 115, 345
 Четвертичный бутан 435, 457, 467, 904
 Четвертичный бутиловый спирт 773
 Число Авогадро (см. также Приложение 10) 18, 1129
 атомное 14, 198, 201
 координационное (см. Координация) переноса 760

Щ

Щавелевая кислота 486, 1079
 Щелочноземельные металлы 14, 31, 191, 483
 Щелочные металлы
 атомные веса 14
 объемы 192, 581
 галогениды 96, 381, 474, 475, 492, 497, 745, 747, 766, 835
 гидриды 481, 930
 давление пара 620
 димеры 371, 381, 389
 дублетное расщепление 193
 ионная рефракция 356
 ионные радиусы 31
 координационное число 777
 нитраты 745
 постоянные решетки 477, 581
 сжимаемость 192
 скрытая теплота испарения 247, 578
 плавления 245, 578
 спектральные термы 220
 температура кипения 247
 плавления 192
 удельная электропроводность 582
 энергия ассоциации 901
 ионизации 877
 Ферми 581
 энтропия 335, 578

Э

- Эвтектика 921
 Экранирование 201, 352
 Эксцентриситет 117
 Электрическая плотность 37
 Электрический потенциал 37
 Электродвижущая сила 945
 Электроны, дисперсия 347
 дифракция 462
 заряд 19, 21
 масса 106
 распределение в атомах 224
 рассеяние 462
 свободные в металлах 587
 спин 124
 сродство 496
 степень рассеяния 463
 эффективный заряд 347
 Электроотрицательность 908
 Электропроводность 17, 60, 580, 742, 793
 эквивалентная 743
 Электрофорез 793, 854
 Энергия 768
 активации 39, 982, 1008, 1035, 1074
 атомизации 904
 в поле центрифуги 319
 взаимного превращения 234
 внутримолекулярная 269
 возбуждения 376
 газа Ван-дер-Ваальса 538
 гравитационная 262
 деформации 460
 диссоциации 281, 373, 381, 900
 идеального газа 237
 ионизации молекул солей 496
 квант 140
 квантованного осциллятора 92
 кинетическая вращения 80
 α -частиц 210
 когезии 848
 магнитная 609
 намагничивания 609
 обмена 689, 730
 остаточная 144, 168, 375
 переноса 1055
 при столкновениях 1020
 плотность 89, 726
 полная 383
 поляризация 166
 потенциальная 169, 270, 273, 276, 279, 284, 360, 688
 прохождение 591
 разупорядочения 607
 распределение в идеальном газе 41
 по квадратичным членам 47
 при термическом излучении 88
 решетки 493
 гидратов 927
 свободная 239
 газов 386
 жидкостей 243, 620
 паров 247
 поверхностей 262, 810, 812
 твердых тел 242
 связи 904, 910

Энергия

- связь с суммой по состояниям 309
 смещения 320, 411
 средняя в идеальном газе 42
 сублимации 509, 511
 термоэлектронная 606
 электрическая составляющая 262
 электростатическая 327
 Ферми 579
 фотоэлектрическая 606
 Энוליзация 1084, 1109
 Энтальпия (см. Теплосодержание)
 Энтропия 34, 235
 активации 1106
 двумерного газа 837
 двухатомных газов 385
 жидкостей 243
 ионов 769, 771
 испарения 247
 металлов 578
 одноатомных газов 335
 плавления 246, 248
 поверхностная 815
 связь с суммой по состояниям 310
 с давлением пара 246
 смешения 568, 691, 728
 сольватации 774
 твердых тел 242
 трехатомных газов 415, 417
 упорядочения и разупорядочения 606
 электронов 587
 Этан 457, 460, 546, 894
 Этаноламин 627
 Этерификация 1082
 Этил бромистый 1081
 пиролиз 1023
 Этилацетат 344
 Этилацетоацетат 435, 892
 Этилбензоат 1109
 Этилгексагидробензоат 344
 Этилен 342, 455, 457, 460, 486, 530, 546, 635, 663, 665, 904, 1020, 1038
 дибромид 620, 677
 диоксид 894, 979, 1034, 1089
 дихлорид 677
 Этилен окись 627, 904, 978, 1015
 фтористый 457
 Этиленгликоль 619
 Этиловый спирт 248, 747, 773, 904
 Этоксид-ном 1080
 Эфир диметиловый 460, 978
 Эфиры 433, 530, 543, 890

Я

- Ядро, заряд 193
 масса 218
 стабильность 175
 экранирование заряда 201
 Янтарная кислота 679
 Ячейка амальгамная 950
 для определения электропроводности 743
 концентрационная 949

СОДЕРЖАНИЕ

КНИГА 1

Предисловие	5
Предисловие автора	9
Глава I. Экспериментальные основы молекулярно-кинетической теории	11
Глава II. Кинетическая теория газов	33
Глава III. Экспериментальные основания квантовой теории	88
Глава IV. Математический аппарат квантовой теории	133
Глава V. Химические элементы	187
Глава VI. Химическая термодинамика	234
Глава VII. Энергия межмолекулярного взаимодействия	269
Глава VIII. Основы статистической термодинамики. Суммы по состояниям	308
Глава IX. Атомы. Рефракция	331
Глава X. Двухатомные молекулы. Спектры поглощения	359
Глава XI. Трехатомные молекулы. Комбинационное рассеяние света	405
Глава XII. Многоатомные молекулы. Рассеяние рентгеновских лучей и электронов	438
Глава XIII. Кристаллы	472

КНИГА 2

Глава XIV. Газы	525
Критические явления.—Закон прямолинейных диаметров Кальете и Маттиса.—Эффект Джоуля—Томсона.—Уравнения состояния для реальных газов.—Приведенные уравнения состояния.—Расчет термодинамических свойств из уравнений состояния.—Экспериментальные данные по теплоемкости газов.—Вязкость газов.—Влияние межмолекулярного притяжения на вязкость реальных газов.—Влияние температуры на вязкость газов.—Вязкость газов при умеренных давлениях.—Квантовые соображения о нижнем пределе среднего свободного пробега молекул в газе.—Вязкость и теплопроводность газов при высоком давлении.—Вырождение газа.—Статистика Бозе—Эйнштейна.—Идеальные смеси газов.—Реальные смеси газов.—Димеризация в газовой фазе.—Упражнения.—Литература.	
Глава XV. Металлы	575
Термические свойства.—Теплопроводность.—Энергия Ферми.—Электропроводность.—Статистика Ферми—Дирака.—Соотношение между статистиками Максвелла—Больцмана, Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна.—Термоэлектронная эмиссия.—Самодиффузия.—Энергия мигрирующего атома.—Кинетика самодиффузии в одноатомных твердых телах.—Некоторые электрические свойства сплавов меди с золотом.—Некоторые термические свойства сплавов меди с цинком.—Некоторые кристаллографические свойства бинарных сплавов.—Теория неупорядоченности в бинарных системах.—Некоторые равновесные свойства частично упорядоченных систем.—Ферромагнетизм.—Упражнения.—Литература.	

Глава XVI. Жидкости 616

Сжимаемость.—Изотермические изменения свободной энергии жидкости.—Изменение сжимаемости с температурой.—Кинетическое давление в жидкостях.—Теплоемкость и свободная энергия жидкости при постоянном давлении.—Теплоемкость жидкости при постоянном объеме.—Давление пара.—Классическая статистическая теория давления пара одноатомных жидкостей.—Давление пара с точки зрения термодинамики.—Абсолютное теплосодержание жидкостей, находящихся в равновесии с их насыщенными парами.—Кинетическая теория давления пара.—Вязкость.—Закон Пуазейля.—Измерение вязкости жидкостей.—Энергия активации вязкости.—Теория Максвелла.—Различные теории вязкости жидкостей.—Теория вязкости жидкостей по Андраде.—Теория вязкости жидкостей по Эйрингу.—Теории жидкого состояния.—Теории свободного пространства.—Осплляторные теории жидкости.—Применение к жидкостям теории неупорядоченности.—Скрытая теплота и энтропия плавления.—Мольные объемы твердых тел при температурах плавления.—Изменение объема при плавлении.—Теория плавления по Ленард-Джонсу и Делонширу.—Упражнения.—Литература.

Глава XVII. Растворы неэлектролитов 675

Молскилы в растворе.—Взаимная растворимость жидкостей; закон Рауля.—Растворимость твердых тел в жидкостях.—Температура замерзания идеальных растворов.—Растворимость газов в жидкостях; закон Гирри.—Статистическая теория идеальных бинарных систем.—Потенциальная энергия бинарных растворов изометических молекул.—Теория Ван-Лаара.—Обсуждение теории изометических растворов Ван-Лаара.—Некоторые другие теории растворов.—Определение парциальных объемов по плотности раствора.—Мольные объемы растворов.—Изменение объема при смешении.—Кажущийся молекулярный объем растворенного вещества.—Коэффициент термического расширения.—Поляризация растворов.—Сжимаемость растворов.—Вязкость разбавленных растворов.—Изометические растворы трех компонентов.—Теория бинарных растворов Гильдебранда—Скэтчарда.—Статистическая теория бинарных растворов для молекул разных размеров.—Соотношение между энергией взаимобмена и константами энергии межмолекулярного взаимодействия.—Активность и коэффициент активности.—Определение активности растворителя по дапным о точке замерзания.—Упражнения.—Литература.

Глава XVIII. Растворы электролитов 741

Удельная и эквивалентная электропроводности.—Проводимость электролитов.—Теория электролитической диссоциации Аррениуса.—Множитель Вант-Гоффа i ; осмотический коэффициент Бьеррума g .—Закон разведения Оствальда.—Кондуктометрическое определение термодинамической константы диссоциации.—Абсолютные скорости движения ионов при бесконечном разведении.—Элементарная теория движения ионов.—Соотношения между подвижностями ионов и коэффициентом диффузии электролита.—Числа переноса.—Теплота растворения электролитов в воде.—Теплота гидратации ионов.—Стандартные энтропии ионов в водном растворе.—Парциальные мольные объемы ионов в воде.—Зависимость диэлектрической проницаемости жидкостей от температуры.—Элемен-

тарная электростатическая теория сольватации ионов.—Влияние растворителя на константу диссоциации.—Сольватация ионов и межмолекулярные силы.—Сравнение двух рассмотренных теорий.—Ион водорода.—Теория растворов электролитов с учетом межионного притяжения.—Обсуждение теории Мильнера—Дебая.—Теория ассоциации ионов по Бьерруму.—Элементарная статистическая трактовка образования ионных пар с учетом сил отталкивания.—Теории растворов электролитов средней концентрации.—Теория Робинсона и Стокса.—Упражнения.—Литература.

Глава XIX. Поверхностные явления

807

Измерение поверхностного натяжения.—Поверхностное натяжение ртути.—Поверхностное натяжение четыреххлористого углерода, находящегося в равновесии с его насыщенным паром.—Закон Этвеша.—Соотношение Стефана.—Приближенная теория поверхностного натяжения чистых неполярных жидкостей.—Давление пара сферических частиц.—Пузырьки в жидкости.—«Дырочная» теория жидкостей.—Растворимость тонкозернистых твердых веществ.—Термодинамическое рассмотрение поверхностей раздела; изотерма адсорбции Гиббса.—Непосредственное экспериментальное исследование монослоев.—Уравнение состояния монослоев.—Кинетический вывод уравнения адсорбции на поверхности раздела фаз. Адсорбционная изотерма Ленгмюра.—Статистический вывод изотермы адсорбции.—Идеальный двумерный газ.—Энтропия молекул идеального двумерного газа.—Зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности.—Равновесие между адсорбированными на поверхности атомами и двухатомными молекулами в газовой фазе.—Полимолекулярная адсорбция.—Расчет теплоты десорбции.—Энергия сцепления между плоскими поверхностями.—Теоретическая интерпретация отношения Стефана.—Уравнение Шишковского.—Одновременная адсорбция двух веществ.—Коллоиды.—Множественная диссоциация коллоидных амфотерных электролитов.—Определение заряда иона протеина.—Упражнения.—Литература.

Глава XX. Химическое равновесие в гомогенных системах

859

Равновесие типа $2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$.—Общий энергетический уровень.—Расчет равновесий по методу стандартных состояний.—Статистическая теория равновесия при условии выражения констант равновесия через парциальные давления. Равновесие типа $BC \rightleftharpoons B + C$.—Равновесие типа $B_2 \rightleftharpoons 2B$.—Изменение константы равновесия с температурой. Классическая термодинамическая теория.—Связь между стандартным изменением энтропии гомогенной реакции в газе и константой интегрирования в уравнении изохоры Вант-Гоффа.—Химические равновесия в газовой фазе.—Ионные равновесия.—Равновесие процессов в случае изменения ядерных спинов.—Некоторые гипотетические равновесия.—Кинетический метод интерпретации равновесий.—Равновесие в растворах.—Соотношение Ван-Гоффа—Димрота.—Сравнение равновесия в газовой фазе и растворе.—Димеризация в растворах.—Водородная связь.—Равновесие в растворах Ван-Лаара.—Выражение констант равновесия через активности.—Образование комплексов в растворах.—Устойчивость комплексов в растворе.—Энергия диссоциации двухатомных молекул.—Энергия диссоциации на атомы некоторых неорганических молекул в газовой фазе.—Энергии атомизации органических соединений в газовой фазе.—Экспериментальное определение энергий связи.—Обсуждение вопроса об энергиях связей.—Электроотрицательность.—Упражнения.—Литература.

Глава XXI. Равновесие в гетерогенных системах 916

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.—Косвенное определение положения тройной точки и теплоты плавления.—Двухкомпонентные системы.—Двухкомпонентные системы, содержащие газообразную и одну твердую фазы. Твердые растворы.—Конденсированные двухкомпонентные системы с твердыми фазами. Эвтектические смеси.—Конденсированные двухкомпонентные системы с образованием соединения; конгруэнтная точка плавления.—Двухкомпонентные системы с газообразной и двумя жидкими фазами.—Двухкомпонентные системы с газообразной и двумя твердыми фазами.—Структура гидратов легко сжижаемых газов.—Разложение карбоната кальция.—Разложение кристаллических гидратов щелочных металлов.—Разложение кристаллического гидросульфида аммония.—Разложение окиси ртути.—Системы, состоящие из двух компонентов, один из которых нелетуч. Водные растворы солей.—Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Закон Нернста.—Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями с образованием двойных молекул или димеров в одном из них.—Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями с частичной диссоциацией вещества в одном из них.—Распределение растворенного вещества между газообразной фазой и растворителем, в котором растворенное вещество частично диссоциировано.—Распределение растворенного вещества между газообразной фазой и растворителем, в котором вещество частично диссоциировано и частично димеризовано.—Гетерогенное равновесие с участием металлов и электролитов; гальванический элемент.—Электрохимическое определение констант равновесия.—Зависимость электродвижущей силы от температуры.—Стандартные электродные потенциалы.—Концентрационные элементы.—Кинетическая теория электродных потенциалов.—Амальгамные элементы.—Разность потенциалов на границе двух жидкостей.—Потенциометрическое определение коэффициентов активности.—Мембранное равновесие.—Переапряжение.—Упражнения.—Литература.

Глава XXII. Кинетика реакций в газах 966

Реакция первого порядка.—Реакция второго порядка.—Реакция третьего порядка.—Определение порядка реакции.—Обратимые реакции первого порядка.—Обратимые реакции первого и второго порядков.—Обратимые реакции второго порядка.—Обратимые реакции третьего и второго порядков.—Последовательные реакции первого порядка.—Параллельные реакции первого и второго порядков.—Каталитические реакции.—Реакции переменного кинетического порядка. Цепные реакции.—Уравнение Аррениуса. Кажущаяся энергия активации.—Классическая молекулярно-кинетическая теория реакций второго порядка.—Классическая молекулярно-кинетическая теория реакций первого порядка.—Классическая молекулярно-кинетическая теория реакций третьего порядка.—Некоторые выводы.—Реакции с участием атомов.—Оценка энергии активации методами волновой механики.—Общая статистическая формулировка кинетических законов.—Реакции первого порядка.—Рацемизация производных дифенила.—Реакции между атомами.—Реакции между атомами и двухатомными молекулами.—Туннельный эффект.—Взаимные переходы энергии при столкновениях.—Свободные радикалы.—Роль свободных радикалов в кинетике гомогенных газовых реакций.—Упражнения.—Литература.

Глава XXIII. Кинетика гетерогенных и фотохимических реакций	1028
Катализа.—Действие ингибиторов.—Гетерогенный катализ при наличии двух реагирующих веществ.—Кинетика химического взаимодействия растворенных веществ с поверхностным слоем кристаллов.—Кинетика реакций на поверхности раздела воздух—жидкость.—Некоторые случаи применения теории диффузии к проблемам кинетики.—Кинетика образования и кристаллизации.—Фотохимические реакции.—Коэффициент поглощения.—Определение среднего времени жизни возбужденного атома по найденному на опыте коэффициенту поглощения.—Неупругие столкновения.—Тушение флуоресценции.—Кинетика фотохимических реакций.—Фотохимическое разложение иодистого водорода.—Фотохимическая критическая частота.—Фотохимическое образование бромистого водорода.—Фотохимическое образование хлористого водорода.—Достижение и последующее нарушение стационарной концентрации промежуточных продуктов.—Замедление цепных реакций при исчезновении активных центров.—Теория разветвленных цепей и взрывов Семенова—Гиншельвуда.—Нижний предел воспламенения.—Скорость химического превращения при давлениях, не превышающих нижнего предела воспламенения.—Верхний предел воспламенения и его связь с нижним пределом.—Упражнения.—Литература.	
Глава XXIV. Кинетика реакций в растворах	1074
Реакции первого порядка.—Реакции второго порядка.—Реакции третьего порядка.—Сложные реакции.—Катализа.—Каталитические реакции в четыреххлористом углероде.—Каталитические реакции в водных растворах.—Ионные реакции.—Изменение скорости реакции с давлением.—Число столкновений в растворах.—Теории «столкновений», «переходного состояния» и «абсолютных скоростей».—Учет влияния электростатических взаимодействий на кинетику реакций в растворах.—Некоторые аспекты кинетики реакций между ионами и полярными молекулами.—Упражнения.—Литература.	
Приложения	1114
Предметный указатель	1131

Мелвин-Хьюз

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
КНИГА 2

Редактор В. М. САХАРОВ.

Технический редактор М. П. Грибова.

Сдано в производство 20/X 1961 г. Подписано к печати 1/VI 1962 г.

Бумага 70×108¹/₁₆—19,6 бум. л. 53,8 печ. л.

Уч.-изд. л. 49,3. Изд. № 3/1126. Цена 3 р. 65 к. Зак. 1361

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 5 Мосгорсовнархоза. Москва, Трехпрудный пер., 9