

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

В. В. Буданов

КЛЮЧЕВЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Иваново 2007

УДК 541.1:536 (07)

Буданов, В. В. Ключевые вопросы курса физической химии / В. В. Буданов; Иван. гос. хим. – технол. ун-т: учеб.-метод. пособие. - Иваново, 2007. – 48с. – ISBN 5-9616-0207-9

В пособии приведено оригинальное изложение ряда вопросов методологического характера, которые недостаточно полно отражены в современной учебной литературе и которые, тем не менее, имеют принципиальное значение при изучении физической химии и химической термодинамики. Среди них обоснование методов стандартизации термодинамических величин, анализ условий применения термодинамического закона действующих масс в жидких растворах, математическое обоснование выражений для химических потенциалов, анализ корректности уравнений теории активированного комплекса в жидких средах, построение раздела статистическая термодинамика.

Рекомендуется всем лицам, стремящимся углубить и систематизировать свои знания в области физической химии: преподавателям при построении лекционных курсов, практических занятий, студентам, а также аспирантам при подготовке и сдаче кандидатских экзаменов.

Табл. 1

Библиогр.: 28 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: кафедра физической химии Ивановского государственного химико-технологического университета;
доктор химических наук профессор Н. И. Гиричева (Ивановский государственный химико-технологический университет);
доктор химических наук, профессор С.Н. Иванов (Ивановский государственный университет)

ISBN 5-9616-0207-9

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2007

Введение

Многолетний опыт преподавания физической химии и ее главного раздела – химической термодинамики – приводит к выводу, что затруднения студентов в освоении этих дисциплин главным образом связаны с незнанием и непониманием элементарных положений, заложенных в основу физико-химических теорий. По нашему мнению, в большинстве современных учебников как отечественных [1,2], так и зарубежных авторов [3,4] эти положения нередко излагаются в чрезмерно краткой форме, а некоторые из них совсем не приводятся. Между тем любой сложный вопрос можно изложить доступно, если предварительно кратко и логично рассмотреть основные простейшие понятия, на базе которых развивается та или иная теория. Этот тезис ни в коей мере не противоречит высказыванию Л.Фейербаха: «Остроумная манера писать состоит в том, что она предполагает ум также и в читателе, что она высказывает не все, что она представляет читателю самому себе сказать об отношениях, условиях и ограничениях, при которых данное положение только имеет значение и может быть мыслимо».

В настоящем пособии автор стремился найти «золотую середину»,: помочь читателю более глубоко понять суть построения и развития физико-химических теорий и на этой основе развить навыки применения теоретических положений к решению практических задач.

Цель пособия состоит в рассмотрении некоторых вопросов методологического характера, которые или отсутствуют или недостаточно полно излагаются в современной учебной литературе и которые, тем не менее, по мнению автора, имеют принципиальное значение при изучении физической химии и химической термодинамики. К числу таких вопросов относятся обоснование методов стандартизации термодинамических величин, анализ их размерностей, условий применения термодинамического закона действующих масс в неидеальных растворах, математическое обоснование выражений для химических потенциалов как функций концентраций компонентов в газовых и жидких растворах, анализ и обоснование уравнений, отражающих термодина-

мический аспект теории активированного комплекса, построение раздела статистическая термодинамика. Перечень подобных вопросов можно значительно расширить. Выбор указанных тем носит субъективный характер, отражает педагогический опыт автора и его понимание степени их важности. Многие из названных вопросов были предметами обсуждения на всесоюзных и всероссийских семинарах заведующих кафедрами физической и коллоидной химии, проводимых Министерством высшего образования СССР и Российской Федерации в 1985, 1990, 1991, 1994 годах. Ряд разработок опубликован автором в журнале Известия вузов серия «Химия и химическая технология» в 2003-2006гг.

Пособие следует рассматривать как дополнение к существующим учебникам. Его чтение предполагает знакомство с основами физической химии в объеме программы по этой дисциплине согласно Государственному образовательному стандарту по направлениям «Химия» и «Химическая технология и биотехнология». Пособие будет полезно всем лицам, стремящимся углубить и систематизировать свои знания в области физической химии и химической термодинамики: преподавателям при построении лекционных курсов и проведении практических занятий, студентам и аспирантам при подготовке к сдаче кандидатских экзаменов.

I. Стандартизация и размерности основных термодинамических величин

I.1 Общие соображения

Стандартизация термодинамических величин относится к числу основополагающих положений химической термодинамики. Использование приемов стандартизации обеспечивает возможность практического применения математического аппарата термодинамики к расчетам химического, фазового, электрохимического и адсорбционного равновесия. Несмотря на то, что изложение проблем стандартизации неоднократно было предметом обсуждения и дискуссий на различных научно - методических семинарах и совещаниях, остается необходимостью еще раз обратиться к этому вопросу. Необходимость стандартизации основных термодинамических функций U , H , S , A , G , химических потенциалов, констант равновесия, активностей и фугитивностей определяется рядом взаимосвязанных причин.

1. Невозможностью определения абсолютных численных значений внутренней энергии U , а значит, и других термодинамических функций: энтальпии H , энергии Гельмгольца A и Гиббса G .
2. Невозможностью строгого расчета энергии межчастичных взаимодействий в гомогенных многокомпонентных системах и, как следствие этого, использование метода Льюиса и величин активностей и фугитивностей, абсолютные значения которых неизвестны.
3. Применением для описания концентрационных зависимостей термодинамических величин в идеальных и неидеальных растворах уравнения Менделеева - Клапейрона и, как следствие, – логарифмический характер этих зависимостей.

Последнее обстоятельство вызывает необходимость использования допущений о равенстве единице величин, стоящих под знаком логарифма, и лежит в основе большинства приемов стандартизации.

В современных учебниках по физической химии, под редакцией К. С. Краснова [1] и А. Г. Стромберга [2], входящих в список основной учебной литературы для химико-технологических вузов, в изложении проблем стандар-

тизации и размерностей можно отметить ряд противоречий и непоследовательностей. Недостаточное внимание уделено данному вопросу и в учебниках иностранных авторов [3,4]. Так, в учебнике [1] константа равновесия реакций в смеси идеальных газов, выраженная через относительные парциальные давления реагентов (K_p) справедливо называется термодинамической константой, в то время как константам, выраженным через молярные доли и мольно-объемные концентрации K_c , K_x в этом названии отказано. Они названы практическими константами. При этом, если величина K_p – безразмерная, то, по мнению авторов [1], величины K_c и K_m – имеют размерность. При рассмотрении реальных растворов в учебнике под редакцией А. Г. Стромберга [2] указывается, что активность, выраженная через мольные доли a_x , называется рациональной и является величиной безразмерной, в тоже время a_c и a_m , выраженные через концентрации c и m называются практическими активностями и имеют размерность соответственно г-моль/л и г-моль/1000г растворителя. Отсюда получается, что K_{a_x} – величина безразмерная, а K_{a_c} и K_{a_m} – размерные величины.

Все вышеназванные несоответствия проистекают, на наш взгляд, от недостаточно ясного и подробного изложения приемов стандартизации химических потенциалов и констант равновесия химических реакций в идеальных и реальных растворах. Чтобы избежать этих противоречий, по нашему мнению необходимо предварительно более подробно и последовательно рассмотреть представления о парциальных мольных величинах и их связь с концентрациями и активностями компонентов и на этой базе обосновать способы стандартизации сначала химических потенциалов, активностей, фугитивностей, а затем - констант равновесия.

I.2 Химический потенциал компонента

Несмотря на то, что уравнения взаимосвязи химического потенциала (μ) с концентрациями компонентов идеального раствора (p_i , x_i , c_i , m_i) являются основополагающими в термодинамической теории химического, фазового и других равновесий, ни в одном из наиболее известных учебников и учебных

пособий по химической термодинамике и физической химии [1-11] не приводятся строгих математических обоснований этих уравнений.

Обычно из соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \nu \quad (\text{I.1})$$

для идеального газа, мольный объем которого $\nu = \frac{RT}{P}$, получают путем интегрирования общеизвестное выражение, связывающее энергию Гиббса (G) с давлением \tilde{P} :

$$G = G^0 + RT \ln \tilde{P}, \quad (\text{I.2})$$

где $\tilde{P} = P / p^0$ – относительное давление, величина безразмерная; $p^0 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па – стандартное давление.

В ряде учебников [1,3,9 и др.], исходя из объединенного уравнения I и II законов термодинамики для индивидуального вещества, выводится выражение для энтропии идеального газа:

$$S = S_i^0 - R \ln \tilde{P}. \quad (\text{I.3})$$

Выражения (I.2, I.3) относятся к однокомпонентным системам, т.е. к индивидуальному веществу. При переходе к многокомпонентной системе (газовому и жидкому идеальному раствору) *a priori* принимается, что выражения для химического потенциала и энтропии компонента имеют тот же вид, что и выражения для энергии Гиббса идеального газа, взятого в чистом виде:

$$m_i = m_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i, \quad (\text{I.4})$$

$$\bar{S}_i = S_i^0 - R \ln \tilde{p}_i, \quad (\text{I.5})$$

где \tilde{p}_i – относительное парциальное давление газового компонента.

Правомерность замены давления \tilde{P} в однокомпонентной системе на парциальное давление \tilde{p}_i не является очевидной и нигде математически не обосновывается. Лишь в учебнике Е. Н. Еремина приводится качественное объяснение возможности этой замены ввиду «отсутствия взаимодействия между компонентами идеального газа и их независимого поведения» [9].

По нашему мнению, в любой количественной теории обоснованным может считаться лишь то уравнение, которому можно дать строгое математическое доказательство.

Попытка вывести выражение (I.3) путем интегрирования уравнения

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} = \bar{v}_i,$$

где \bar{v}_i – парциальный мольный объем; μ_i – химический потенциал i -го компонента идеальной газовой смеси, не приводит к желаемому результату, т.к. в выражении $\bar{v} = RT/P$ величина P – общее давление, и поэтому интегрирование выражения (I.1) приводит к появлению под оператором \ln величины P – общего (а не парциального) давления.

Бесперспективна также и попытка вывести уравнение (I.4) из уравнения (I.2) путем преобразования последнего с использованием законов Дальтона:

$$P = \sum p_i ; \quad (I.6)$$

$$\text{Менделеева - Клайперона:} \quad P \bar{v}_i = n_i RT \quad (I.7)$$

$$\text{и Амага:} \quad V = \sum \bar{v}_i n_i , \quad (I.8)$$

(n_i – число молей i – го компонента, V – общий объем системы, P – общее давление, v_i – парциальный мольный объем).

Наиболее простым и удобным для понимания студентов нам представляется вывод, основанный на выражении изменения энтропии при смешении идеальных газов $\Delta S_{см}$ [2]. Для двухкомпонентной системы имеем:

$$\Delta S_{см} = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 , \quad (I.9)$$

где n_1, n_2, x_1 и x_2 соответственно числа молей и мольные доли 1 и 2 компонентов.

$$\text{Из (I.9) следует, что} \quad \Delta S_i = - R \ln x_i \quad (I.10)$$

есть изменение энтропии i –го компонента, отнесенное к одному молу газового компонента. Величину ΔS_i можно представить как разность между парциальной мольной энтропией (\bar{S}_i), т.е. энтропией одного моля газа, находящегося в смеси, и энтропией одного моля газа, находящегося в чистом состоянии (S_i^0), т.е. до смешения. Поскольку $\Delta S_i = \bar{S}_i - S_i^0$, имеем:

$$\bar{S}_i = S_i^0 - R \ln x_i. \quad (\text{I.11})$$

Ввиду того, что парциальные мольные величины связаны друг с другом теми же соотношениями, что и мольные термодинамические величины для чистых веществ, получаем:

$$m_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln X_i. \quad (\text{I.12})$$

Для смеси идеальных газов $\bar{H}_i = H_i^0$,

где H_i^0 – энтальпия 1 моля компонента, взятого в чистом виде, а величина $H_i^0 - TS_i^0 = m_{i_x}^0$ химический потенциал (энергия Гиббса), отнесенный к так называемому первому стандартному состоянию, т.е. к состоянию газового компонента, находящегося в чистом виде, когда $X_i = 1$. Как будет показано ниже, величина $m_{i_x}^0$ для идеального газа зависит от давления.

Таким образом, окончательно имеем:

$$m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln X_i. \quad (\text{I.13})$$

От этого выражения легко перейти к выражениям, связывающим химический потенциал с парциальным давлением p_i и мольно-объемной концентрацией c_i . Выразив $X_i = p_i / P$ (p_i – парциальное, P – общее давление) и разделив числитель и знаменатель дроби, стоящей под знаком \ln в (I.13), на стандартное давление p^0 имеем:

$$m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln \frac{p_i / p^0}{P / p^0}. \quad (\text{I.14})$$

Отсюда
$$m_i = m_{i_{\tilde{p}}}^0 + RT \ln \tilde{p}_i, \quad (\text{I.15})$$

где
$$m_{i_{\tilde{p}}}^0 = m_{i_x}^0 + RT \ln p^0 / P \quad (\text{I.16})$$

или
$$m_{i_x}^0 = m_{i_p}^0 + RT \ln \frac{P}{p^0}, \quad (\text{I.16}')$$

$m_{i_{\tilde{p}}}^0$ - химический потенциал, отнесенный к состоянию газового компонента в чистом виде при стандартном давлении $p^0 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па (1 атм).

Величина $RT \ln P/p^0$ есть изменение химического потенциала (работа) при изотермическом сжатии или расширении индивидуального газового компонента от давления P до p^0 . В выражении (I.16, I.16') m_p^0 есть величина постоянная, поскольку она отнесена к фиксированному стандартному давлению p^0 , величина m_x^0 изменяется с изменением общего давления газовой смеси в соответствии с уравнением (I.16').

Используя известное соотношение, вытекающее из уравнения Менделеева – Клапейрона

$$\bar{p}_i = \frac{1000c_iRT}{p^0}$$

(размерность R – Дж/(моль·К), c – моль/л), легко перейти от уравнения (I.15) к уравнению, связывающему химический потенциал с мольно-объемной концентрацией компонента в смеси идеальных газов. Для стандартизации химического потенциала целесообразно применить прием, использованный ранее [уравнение (I.14)]: разделить числитель и знаменатель дроби, стоящей под знаком \ln на величину стандартной концентрации c^0 , приняв ее равной 1 моль/л:

$$m_i = m_{i\bar{p}}^0 + RT \ln \frac{1000RTc_i/c^0}{p^0/c^0}. \quad (I.17)$$

Отсюда получаем

$$m_i = m_{i\bar{c}}^0 + RT \ln \bar{c}_i, \quad (I.18)$$

где

$$m_{i\bar{c}}^0 = m_{i\bar{p}}^0 + RT \ln \frac{1000RTc^0}{p^0} \quad (I.19)$$

$m_{i\bar{c}}^0$ - стандартная величина химического потенциала, отнесенная ко второму стандартному состоянию (состояние компонента в гипотетическом 1 молярном растворе, обладающем свойствами предельно разбавленного (идеального) раствора. В выражении (I.18) $\bar{c}_i = c_i/c^0$ - относительная молярная концентрация, величина безразмерная. Поскольку, по определению, $c^0 = 1$ моль/л,

численные значения \tilde{c}_i и c_i совпадают: $\tilde{c}_i = c_i$. Уравнение (I.19), таким образом, позволяет осуществить пересчет значения μ^0 от первого ко второму стандартному состоянию.

Аналогичным образом, используя соотношение между x_i и m_i можно получить выражение, связывающее химический потенциал с моляльностью m .

Известно, что для двухкомпонентной системы

$$X = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m}, \quad (\text{I.20})$$

X – мольная доля растворенного вещества; m – моляльность; M_1 – молярная масса растворителя.

Для разбавленного раствора из (I.20) вытекает приближенное соотношение:

$$X = 0,001M_1 m. \quad (\text{I.21})$$

После подстановки (I.21) в (I.13) и преобразований, аналогичных рассмотренным выше, можно получить выражение, связывающее химический потенциал с моляльностью:

$$m_i = m_{i,m}^0 + RT \ln \tilde{m}_i, \quad (\text{I.22})$$

где $\tilde{m}_i = m_i / m_i^0$ – относительная моляльность;

m_i^0 – стандартное значение; $m_i^0 = 1$ моль/1000г растворителя (второе стандартное состояние).

Заметим, что во всех уравнениях (I.13, I.15, I.18, I.22), связывающих химический потенциал с концентрацией компонента, под знаком \ln стоит безразмерная величина: $x, c/c_0$ или m/m_0 .

Уравнения (I.13, I.15, I.18, I.22) выведены для случая, когда агрегатные состояния компонентов в чистом виде совпадают с агрегатным состоянием раствора (в данном случае смеси идеальных газов). Подобные уравнения можно вывести и для случая несовпадения агрегатных состояний. Вывод будет аналогичен рассмотренному выше, но более громоздок ввиду необходимости учета теплот и энтропий фазовых переходов.

Следует отметить, что в случае идеальных газов химический потенциал μ удобнее рассматривать как функцию от парциального давления [уравнение (I.16) или мольной доли (I.13)], зависимости μ от c (I.18) и m (I.22) в данных системах практического применения не имеют.

I.3 Химический потенциал компонента жидких идеальных растворов

Уравнения (I.13, I.15, I.18 и I.22) выведены для смеси идеальных газов. Возможность их использования для определения химического потенциала компонентов в идеальных жидких растворах требует дополнительного обоснования. При этом, как будет показано ниже, точное значение химического потенциала в широком диапазоне концентраций можно получить лишь с помощью уравнения (I.13), выражающего μ_i как функцию от x_i .

В качестве отправного положения используем закон Рауля [4, 12]:

$$P_i = P_i^0 x_{i,ж}, \quad (I.23)$$

P_i – парциальное давление i –го компонента в газовой фазе, находящейся в равновесии с жидкой фазой; $x_{i,ж}$ – мольная доля i –го компонента в жидкой фазе; P_i^0 – давление насыщенного пара над i компонентом, находящимся в чистом виде.

Согласно условию фазового равновесия между жидкостью и паром:

$$m_{i,ж} = m_{i,пар}, \quad (I.24)$$

$$m_{i,ж} = m_{i,p}^0 + RT \ln \tilde{p}_i. \quad (I.24')$$

После подстановки (I.23) в (I.15) имеем:

$$m_{i,ж} = m_{i,p}^0 + RT \ln P_i^0 x_{i,ж}. \quad (I.25)$$

Откуда следует, что

$$m_{i,ж} = m_{i,x,ж}^0 + RT \ln x_{i,ж}, \quad (I.26)$$

где $m_{i,x,ж}^0 = m_{i,p}^0 + RT \ln P_i^0 \quad (I.27)$

- стандартный химический потенциал жидкости, отнесенный к первому стандартному состоянию. В (I.27) величина $RT \ln P_i^0 = -\Delta G_{исп}$ есть изменение энергии Гиббса при конденсации чистого компонента.

Таким образом, проведенное преобразование математически обосновывает уравнение (I.26), связывающее химический потенциал компонента в жидком идеальном растворе с его мольной долей. Сложнее обстоит дело с выводом уравнений, связывающих химический потенциал с молярностью (c_i) и моляльностью (m_i). Это обусловлено тем, что для жидкого раствора зависимость между x_i , c_i и m_i в общем случае не будет прямо пропорциональной:

$$X_i = c_i \frac{0,001M_1}{r - 0,001c_i(M_2 - M_1)} = m \frac{0,001M_1}{1 + 0,001mM_1}, \quad (I.28)$$

где M_1 и M_2 – соответственно молекулярные массы растворителя и растворенного вещества; ρ – плотность раствора, зависящая от концентрации c_i . Подстановка (I.28) в (I.26) показывает, что зависимость μ_i от $\ln m_i$ и $\ln c_i$ будет в общем случае нелинейной. Приближенно линейный характер она приобретает только в бесконечно разбавленных растворах, когда можно принять, что

$$x_i = 0,001M_1m_i = c_i 0,001M_1r_1^{-1} \quad (I.29)$$

(ρ_1 – плотность растворителя).

$$\text{В этом случае } m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln x_i = m_{i_m}^0 + RT \ln \tilde{m}_i = m_{i_c}^0 + RT \ln \tilde{c}_i, \quad (I.30)$$

$$\text{где } m_{i_m}^0 = m_{i_x}^0 + RT \ln 0,001M_1, \quad (I.31)$$

$$m_{i_c}^0 = m_{i_x}^0 + RT \ln 0,001M_1r_1^{-1}. \quad (I.32)$$

Выражения (I.31) и (I.32) позволяют произвести пересчет стандартного химического потенциала от первого ($m_{i_x}^0$) ко второму ($m_{i_c}^0$ и $m_{i_m}^0$) стандартному состоянию.

В общем случае для идеальных жидких растворов в широком диапазоне концентраций простая линейная зависимость μ_i от $\ln \tilde{c}$ или $\ln \tilde{m}$ не соблюдается. Это обстоятельство, на первый взгляд, приводит к выводу о том, что нелинейность между μ_i и $\ln \tilde{c}$ или $\ln \tilde{m}$ вызывает искажение вида уравнений термодинамического закона действующих масс^{*)}.

^{*)}Более подробно об этом см. ниже.

I.4 Химический потенциал компонента жидких неидеальных растворов

Переходя к анализу выражений для химического потенциала компонентов неидеального (реального) раствора необходимо подчеркнуть, что в этих выражениях под знаком \ln вместо x_i , c_i и \tilde{m}_i стоит активность \tilde{a}_i или летучесть \tilde{f} (реальные газовые смеси), активность и летучесть являются величинами относительными, т.е. безразмерными:

$$\tilde{a}_x = \frac{a_x}{a_x^0}; \quad \tilde{a}_c = \frac{a_c}{a_c^0}; \quad \tilde{a}_m = \frac{a_m}{a_m^0}; \quad \tilde{f} = \frac{f}{f^0}. \quad (\text{I.33})$$

Величина \tilde{a}_x отсчитывается от первого стандартного состояния (когда $X_i^0 = 1$ и $a_i^0 = 1$), величины \tilde{a}_c и \tilde{a}_m отсчитываются от второго стандартного состояния (когда соответственно $c^0 = 1$ моль/л и $a_c^0 = 1$ моль/л, $m_i^0 = 1$ моль/1кг растворителя и $a_m^0 = 1$ моль/кг растворителя), \tilde{f} отсчитывается от стандартного состояния газа ($\tilde{f} = 1$, когда $f^0 = 1$ атм ($1,0133 \cdot 10^5$ Па)).

Для жидких растворов активность связана с концентрацией простыми соотношениями:

$$\tilde{a}_x = g_x x, \quad \tilde{a}_c = g_c c, \quad \tilde{a}_m = g_m m, \quad (\text{I.34})$$

где g_x , g_c и g_m – коэффициенты активности. Пересчет от g_x к g_c и g_m можно произвести по уравнениям, вытекающим из соотношений (I.28 и I.29) [2]:

$$g_x = g_c [r - 0,001c(M_2 - M_1)]r_1^{-1} = g_m (1 + 0,001mM_1). \quad (\text{I.35})$$

Таким образом, для неидеального раствора имеем:

$$m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln a_x = m_{i_c}^0 + RT \ln a_c = m_{i_m}^0 + RT \ln a_m. \quad (\text{I.36})$$

Подстановка в (I.36) выражений (I.34) и (I.35) после простейших преобразований позволяет получить:

$$m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln g_x x,$$

$$m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln 0,001M_1 + RT \ln g_c c, \quad (\text{I.37})$$

$$m_i = m_{i_x}^0 + RT \ln \left(\frac{0,001M_1}{r_1} \right) + RT \ln g_m m \quad (\text{I.38})$$

или
$$m_i = m_{i_c}^0 + RT \ln g_c c = m_{i_m}^0 + RT \ln g_m m, \quad (\text{I.39})$$

где
$$m_{i_c}^0 = m_{i_x}^0 + RT \ln 0,001M_1, \quad (\text{I.40})$$

$$m_{i_m}^0 = m_{i_x}^0 + RT \ln \frac{0,0001M_1}{r_1}. \quad (I.41)$$

Как и следовало ожидать, выражения (I.40) и (I.41) тождественны выражениям (I.31) и (I.32), выведенным для предельно разбавленных растворов. Эти выражения позволяют осуществить пересчет стандартных значений химического потенциала от первого ($m_{i_x}^0$) к второму ($m_{i_c}^0$ и $m_{i_m}^0$) стандартному состоянию.

Таким образом, в случае неидеальных растворов введение под знак \ln коэффициентов активностей [уравнение (I.39)] позволяет нивелировать нелинейность функций $m = f_1(\ln c)$ и $m = f_2(\ln m)$ и тем самым сохранить линейность функции μ от $\ln a_x$, $\ln a_c$ и $\ln a_m$, что имеет важное значение при выводе уравнений термодинамического закона действующих масс для неидеальных растворов.

I.5 Уравнения закона действующих масс

Стандартизация констант равновесия химических реакций вытекает из стандартизации химических потенциалов. Термодинамическое условие химического равновесия, установившегося при постоянном давлении и температуре выражается уравнением:

$$dG_{P,T} = \sum m_i dn_i = 0. \quad (I.42)$$

С помощью метода Де Донде производят переход от бесконечно малых величин к конечным:

$$\Delta G_{P,T} = \sum \nu_i m_i = 0, \quad (I.43)$$

где $\Delta G_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{x}} \right)_{P,T}$ - изменение энергии Гиббса за один пробег ($\zeta = 1$) хими-

ческой реакции. Вывод интересующих нас уравнений закона действующих масс сводится к подстановке в (I.43) различных выражений химического потенциала как функции от парциального давления или фугитивности f (газофазные реакции), концентрации или активности (жидкофазные реакции) и последующих элементарных алгебраических преобразований. Этот вывод удобно представить в виде следующих очевидных схем.

I. Идеальные растворы

$$\begin{aligned}
 & m_i(\tilde{p}_i) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & m_i(x_i) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & m_i(\tilde{c}_i) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & m_i(\tilde{m}_i) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & K_p^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{ip}^0}{RT}} = \Pi \tilde{p}_i^{v_i} \\
 & K_x^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{ix}^0}{RT}} = \Pi \tilde{x}_i^{v_i} \\
 & K_c^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{ic}^0}{RT}} = \Pi \tilde{c}_i^{v_i} \\
 & K_m^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{im}^0}{RT}} = \Pi \tilde{m}_i^{v_i}
 \end{aligned} \tag{I.44}$$

II. Неидеальные растворы

$$\begin{aligned}
 & m_i(f_i) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & m_i(a_x) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & m_i(a_c) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & m_i(a_m) \rightarrow \Sigma n_i m_i = 0 \\
 & K_f^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{if}^0}{RT}} = \Pi \tilde{f}_i^{v_i} \\
 & K_{a_x}^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{ix}^0}{RT}} = \Pi \tilde{a}_{x_i}^{v_i} \\
 & K_{a_c}^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{ic}^0}{RT}} = \Pi \tilde{a}_{c_i}^{v_i} \\
 & K_m^0 = e^{\frac{-\Sigma v_i m_{im}^0}{RT}} = \Pi \tilde{a}_{m_i}^{v_i}
 \end{aligned} \tag{I.45}$$

В результате преобразований получается восемь форм уравнения закона действующих масс: четыре формы для идеальных и четыре - для неидеальных растворов. Среди них константы равновесия $K_{\bar{p}}^0$ и K_f^0 отнесены к стандартному состоянию газа (идеальный газ в чистом виде при $\bar{p}=1$), константы равновесия K_x^0 и $K_{a_x}^0$ отнесены к первому стандартному состоянию, константы K_c^0 и $K_{a_c}^0$, K_m^0 и $K_{a_m}^0$ отнесены ко второму стандартному состоянию.

Необходимо подчеркнуть, что численные значения констант равновесия для идеальных и неидеальных растворов будут соответственно одни и те же, поскольку они относятся к одному и тому же стандартному состоянию - гипотетическому состоянию, в котором реальный раствор обладает свойствами идеального:

$$K_{\bar{p}}^0 = K_f^0, \quad K_x^0 = K_{a_x}^0 \quad (\text{первое стандартное состояние})$$

$$K_c^0 = K_{a_c}^0, \quad K_m^0 = K_{a_m}^0 \quad (\text{второе стандартное состояние})^{*)}$$

Все восемь констант будут величинами безразмерными. Эти выводы наглядно подтверждаются уравнениями (I.44 и I.45), согласно которым в общем случае

$$K_0 = e^{-\frac{\sum v_i m_i^0}{RT}}, \quad (\text{I.46})$$

где m_i^0 – стандартные значения химического потенциала.

Из изложенного выше вытекает, что все константы равновесия следует считать стандартными термодинамическими величинами, поскольку каждая из них отнесена к соответствующему стандартному состоянию. Фактически речь идет о четырех термодинамических константах равновесия:

$K_f^0(K_p^0)$; $K_x^0(K_{a_x}^0)$; $K_{a_c}^0(K_c^0)$; $K_{a_m}^0(K_m^0)$, которые, как отмечено выше, являются величинами безразмерными^{**)}.

^{*)} Естественно, что поскольку $m_p^0 \neq m_x^0 \neq m_c^0 \neq m_m^0$, то и $K_p^0 \neq K_x^0 \neq K_c^0 \neq K_m^0$, соответственно $K_p^0 \neq K_{a_x}^0 \neq K_{a_c}^0 \neq K_{a_m}^0$.

^{**)} Это заключение вытекает также из безразмерности величин \bar{p}_i , x_i , \tilde{c}_i , \tilde{m}_i и $-\frac{\sum v_i m_i^0}{RT}$.

Расчет всех четырех констант возможен, если известны теплоты образования, абсолютные энтропии реагентов в соответствующих стандартных состояниях, температурные ряды теплоемкостей или стандартные величины изменений энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$.

В учебной литературе, как правило, рассматривается только расчет K_p^0 (K_f^0) для реакций в газовой фазе и гетерогенных реакций в системе газ/ твердое тело, для которых имеется достаточно большой объем справочных исходных данных.

По нашему мнению, одновременно заслуживает внимания и анализ возможностей расчетов по термическим характеристикам констант равновесия жидкофазных реакций. В последнем случае определяют величины K_x^0 или $K_c^0(K_m^0)$. Расчет K_x^0 возможен для 298К по энергиям Гиббса образования $\Delta_f G^0(298)$, значения которых можно найти в справочной литературе. Расчет K_x^0 для температуры, отличной от 298 К, обычно затруднен в связи с отсутствием справочных данных по температурным зависимостям теплоемкостей жидкостей. Однако если такие данные имеются для реагентов в газообразном состоянии, то K_x^0 жидкофазной реакции легко рассчитать, имея стандартную величину K_p^0 этой реакции в газовой фазе при той же температуре по известному уравнению [15,23]:

$$K_{x_{ж}}^0 = \frac{K_p^0}{\prod (p_i^0)_{нас}^{v_i}}, \quad (1.47)$$

где p_i^0 - давление насыщенного пара над индивидуальным жидким компонентом.

Сложнее обстоит дело с расчетами $K_{a_m}^0(K_m^0)$ и $K_{a_c}^0(K_c^0)$ для реакций в растворах электролитов. Практические возможности этих расчетов ограничены ввиду недостатка справочных данных по величинам $\Delta_f H^0$, S^0 , $c_p(T)$ или $\Delta_f G^0$, отнесенным ко второму стандартному состоянию. Небольшой объем та-

кой информации можно, тем не менее, найти в некоторых современных справочниках [5,6].

В заключение необходимо кратко обсудить вопрос о правомерности отношения констант равновесия к величинам, имеющим размерность.

Понятие о так называемых «практических» или «концентрационных» константах равновесия возникает при анализе выражений термодинамического закона действующих масс для реальных растворов:

$$K_f^0 = K_{\bar{p}} K_{g_p}; \quad K_{a_x}^0 = K_x K_{g_x}; \quad K_{a_c}^0 = K_c K_{g_c}; \quad K_{a_m}^0 = K_m K_{g_m},$$

где $K_{\bar{p}}$, K_x , K_c и K_m – концентрационные константы, являющиеся, как известно, функциями от общего давления (газовая фаза), концентрации компонентов или ионной силы раствора (жидкая фаза). Строго говоря, данные величины также должны быть безразмерными, поскольку в выражения термодинамического закона действующих масс входят безразмерные величины: относитель-

ные давления $\tilde{p}_i = \frac{p^0}{p}$ или концентрации $\tilde{c}_i = \frac{c}{c^0}$. Однако ввиду отмеченных

выше затруднений в расчете термодинамических констант равновесия по табличным данным, эти величины определяют по экспериментальным данным о концентрациях реагентов в момент равновесия. В этом случае полезно считать концентрационные константы величинами размерными:

$$|K_p| = |p_i|^{\Delta v_i}, \quad |K_c| = |c_i|^{\Delta v_i}, \quad [K_m] = |m_i|^{\Delta v_i},$$

где p_i , c_i и m_i – абсолютные величины, имеющие соответствующую размерность, Δv_i – термодинамическая сумма стехиометрических коэффициентов реагентов. Это целесообразно, т.к. дает информацию об источнике исходных данных, по которым рассчитаны константы равновесия и о том, в каких единицах были при этом выражены равновесные концентрации реагентов.

II. О корректности термодинамического закона действующих масс в жидких растворах

В предыдущей главе нами рассмотрены уравнения, выражающие зависимость химического потенциала от концентраций компонентов в жидких растворах и показано, что вопрос о корректности уравнений, выражающих тер-

модинамический закон действующих масс, и о возможности расчетов химического равновесия в растворах средней и высокой концентрации требует отдельного обсуждения. Проанализируем условия, обеспечивающие корректное выполнение указанных расчетов.

Известно, что величины парциального давления (p), мольной доли (x), и мольно-объемной концентрации (c) в смесях идеальных газов прямо пропорциональны друг другу^{*)}, что дает возможность записать выражения для химического потенциала (μ) в следующем виде:

$$m = m_p^0 + RT \ln p = m_x^0 + RT \ln x = m_c^0 + RT \ln c, \quad (\text{II.1})$$

где m_p^0 , m_x^0 и m_c^0 - стандартные значения химического потенциала, отнесенные соответственно к первому или второму стандартному состоянию.

В жидких растворах концентрации компонентов удобно выражать через x_i , c_i или m_i (моляльность). В учебной литературе по физической химии и химической термодинамике (см. например [1,3 – 12]), допускается, что уравнения типа (II.1) будут справедливы и для идеальных жидких растворов. Между тем, в отличие от газовых смесей, в жидких средах прямой пропорциональной зависимости между x , c и m не соблюдается:

$$x = c \frac{0,001M_1}{r - 0,001c(M_2 - M_1)} = m \frac{0,001M_1}{1 + 0,001mM_1}, \quad (\text{II.2})$$

где m – число молей растворенного вещества; M_1 и M_2 – соответственно молекулярные массы растворителя и растворенного вещества; ρ – плотность раствора. В связи с этим зависимость химического потенциала от концентраций в данном случае имеет более сложный характер:

$$\begin{aligned} m &= m_x^0 + RT \ln x = m_x^0 + RT \ln m \frac{0,001M_1}{1 + 0,001mM_1} = \\ &= m_x^0 + RT \ln c \frac{0,001M_1}{r - 0,001c(M_2 - M_1)}. \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Из анализа уравнений (II.2) и (II.3) следует, что выражения типа (II.1) пригодны только для бесконечно разбавленных жидких растворов, когда можно допустить, что

^{*)}Прямая пропорциональность вытекает из закона Менделеева - Клапейрона и Дальтона.

$$x \approx 0,001M_1m = 0,001M_1r_1^{-1}c, \quad (\text{II.4})$$

где $r_1 \cong r$ - плотность растворителя.

С учетом условия (II.4) уравнение (II.3) упрощается до следующего вида:

$$m = m_x^0 + RT \ln x = m_m^0 + RT \ln m = m_c^0 + RT \ln c, \quad (\text{II.5})$$

$$\text{где } m_m^0 = m_x^0 + RT \ln 0,001M_1; m_c^0 = m_x^0 + RT \ln 0,001M_1r_1^{-1}. \quad (\text{II.6})$$

Подстановка выражений (II.5) и (II.6) в термодинамическое условие химического равновесия:

$$\sum v_i m_i = 0 \quad (\text{II.7})$$

и последующие алгебраические преобразования приводят к следующему выражению термодинамического закона действующих масс:

$$K_x^0 = \prod x_i^{v_i} = \prod m_i^{v_i} (0,001M_1)^{\Delta v} = \prod c_i^{v_i} (0,001M_1r_1^{-1})^{\Delta v}. \quad (\text{II.8})$$

Здесь $\prod x_i^{v_i} = K_x^0$, $\prod m_i^{v_i} = K_m^0$, $\prod c_i^{v_i} = K_c^0$ - термодинамические константы равновесия, отнесенные соответственно к первому или второму стандартным состояниям, v_i - стехиометрические коэффициенты реагентов, $\Delta v = \sum v_{\text{конеч}} - \sum v_{\text{нач}}$ - термодинамические суммы стехиометрических коэффициентов, в скобках заключены члены, позволяющие произвести пересчет от первого (K_x^0) ко второму стандартному состоянию (K_m^0 и K_c^0).

Следует подчеркнуть, что уравнение (II.8) позволяет произвести расчет равновесного состава реакционной смеси только в бесконечно разбавленных или, приближенно, в сильно разбавленных идеальных растворах. Оно широко используется на практике, поскольку реальные разбавленные растворы приближаются по своим свойствам к идеальным. При этом при использовании несимметричной системы выбора стандартных состояний K_c^0 и K_m^0 определяют путем экстраполяции концентрационных констант (K_c и K_m) на бесконечное разведение.

Аналогичные подстановки, произведенные с помощью уравнений (II.3) и (II.7), приводят к весьма громоздким выражениям термодинамического закона действующих масс, пригодным для расчета равновесия в идеальном растворе в широком диапазоне концентраций реагентов:

$$\begin{aligned}
K_x^0 &= \Pi x_i^{v_i} = \Pi \left(\frac{m_i}{1 + 0,001M_1 m_i} \right)^{v_i} (0,001M_1)^{\Delta v} = \\
&= \Pi \left[\frac{c_i}{r - 0,001c_i(M_2 - M_1)} \right]^{v_i} \left(\frac{0,001M_1}{r_1} \right)^{\Delta v}.
\end{aligned} \tag{II.9}$$

Необходимо отметить, что в выражении (II.9) в отличие от (II.8) величины $\Pi m_i^{v_i}$ и $\Pi c_i^{v_i}$ будут изменяться с изменением равновесных концентраций реагентов и поэтому не имеют физического смысла термодинамических констант равновесия (K_c^0 и K_m^0). Расчет равновесного состава реакционной смеси в данном случае возможен лишь при условии, когда известна константа K_x^0 , отнесенная к первому стандартному состоянию^{*)}. Однако практической необходимости в таких расчетах нет, т.к. вероятность существования растворов средней и высокой концентрации, приближающихся по свойствам к идеальным, крайне мала.

Для неидеальных растворов вид термодинамического закона действующих масс будет подобен выражению (II.9), но при этом в нем появятся члены, учитывающие коэффициенты активности реагентов. Известно [12], что между рациональным (g_x) и практическими (g_m и g_c) коэффициентами активности существуют следующие соотношения:

$$g_x = (1 + 0,001M_1 m) g_m = [r - 0,001c(M_2 - M_1)] r_1^{-1} g_c. \tag{II.10}$$

Поэтому для неидеального раствора имеем:

$$\begin{aligned}
K_{a_x}^0 &= \Pi x_i^{v_i} g_{x_i}^{v_i} = \Pi \left(\frac{m_i}{1 + 0,001M m_i} \right)^{v_i} (0,001M_1)^{\Delta v} (1 + 0,001M_1 m_i)^{v_i} g_m^{v_i} = \\
&= \Pi \left(\frac{c_i}{r - 0,001c_i(M_2 - M_1)} \right)^{v_i} \left(\frac{0,001M_1}{r_1} \right)^{\Delta v} [r - 0,001c_i(M_2 - M_1)]^{v_i} r_1^{v_i} g_c^{v_i}.
\end{aligned} \tag{II.11}$$

Элементарные преобразования уравнения (II.11) приводят к следующему выражению термодинамического закона действующих масс для неидеальных жидких растворов:

^{*)} Расчеты по уравнению (II.9) могут быть облегчены использованием компьютерной техники.

$$K_{a_x}^0 = \Pi(g_x x_i)^{v_i} = \Pi(g_m m_i)^{v_i} (0,001M_1)^{\Delta v} = \Pi(g_c c_i)^{v_i} \left[\frac{0,001M_1}{r_1} \right]^{\Delta v}. \quad (\text{II.12})$$

Здесь величины $\Pi(g_m m_i)^{v_i}$ и $\Pi(g_c c_i)^{v_i}$ будут иметь физический смысл термодинамических констант равновесия $K_{a_m}^0$ и $K_{a_c}^0$ соответственно, а члены $(0,001M_1)^{\Delta v}$ и $(0,001M_1/r_1)^{\Delta v}$ дают возможность произвести пересчет констант равновесия от первого к второму стандартному состоянию. Естественно, что эти члены имеют тот же вид, что и в уравнении (II.8).

Таким образом, вытекающая из уравнения (II.9) зависимость величин $\Pi m_i^{v_i}$ и $\Pi c_i^{v_i}$ от равновесных концентраций реагентов нивелируется наличием в уравнении термодинамического закона действующих масс выражений, отражающих аналогичную концентрационную зависимость практических коэффициентов активностей. Это обеспечивает возможность практического применения уравнения закона действующих масс для расчетов химического равновесия в неидеальных жидких растворах произвольных концентраций.

Изложенные соображения и приведенные уравнения не рассматриваются в общеизвестной учебной литературе и в лекционных курсах. Тем не менее, по нашему мнению, они полезны как для углубленного понимания математического аппарата раздела «Химическое равновесие», так и для практического использования в случае необходимости пересчета термодинамических констант равновесия от первого ко второму стандартному состоянию.

III. Построение раздела «статистическая термодинамика» в курсе физической химии для химико-технологических специальностей технических университетов

В программе по физической химии для технологических специальностей технических университетов разделу «статистическая термодинамика» отводится довольно скромное место. Между тем этот раздел имеет большое познавательное и прикладное значение. Он дает наглядное истолкование физического смысла таких фундаментальных положений химической термодинамики, как второй закон, постулат Планка, понятие энтропии и вооружает специалиста – химика методами, позволяющими с высокой точностью вычислять

термодинамические функции, а по ним – производить расчеты химических равновесий. Ввиду малого объема раздела (6 – 10 лекционных часов) здесь перед преподавателем особенно остро стоит задача сочетания глубины и строгости с доступностью изложения материала.

Обычно изложение статтермодинамики начинается с рассмотрения канонического распределения и вытекающей из него статистики Гиббса [1,3,4] за исключением [2]. Однако поскольку имеющаяся в настоящее время база экспериментальных данных позволяет производить расчеты термодинамических функций преимущественно идеальных газов, от статистики Гиббса переходят к квантовой статистике Больцмана. Такое расположение материала дидактически вполне оправдано в специальных курсах термодинамики [см. например 13,14]. Реализовать же его в рамках учебников и, тем более, лекционных курсов физической химии весьма затруднительно, если изложение предмета имеет недекларативный характер.

Рассмотрим две схемы изложения.

В первой схеме [1] сформулировав понятия о каноническом и микроканоническом ансамбле, записывают основное уравнение статистики Гиббса:

$$A - U_0 = -kT \ln Z, \quad (\text{III.1})$$

где A – энергия Гельмгольца; U_0 – нулевая энергия; Z – сумма по состояниям системы (статистический интеграл, «большая» сумма). Далее из уравнения (III.1) выводят общеизвестные формулы, связывающие величину Z и термодинамические функции: энтропию (S), внутреннюю энергию ($U - U_0$), энергию Гиббса ($G - H_0$) и др:

$$S = k \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{III.2})$$

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{III.3})$$

$$G - H^0 = -kT \ln Z + kT \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right]_V, \quad (\text{III.4})$$

где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, V - объем.

Вывод указанных формул осуществлен в 1901г В.Гиббсом, а в 20-е годы XXв. применение квантовой механики и использование свойств аддитивности энер-

гии и мультипликативности сумм по состояниям обеспечило принципиальную возможность вычисления статистического интеграла Z . Последний связан с суммой по состояниям молекулы (Q).

Для газообразного состояния:

$$Z = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2 N} \frac{Q_{внутр}^N}{N!} \int \dots \int_{3N} e^{-\frac{u(x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N)}{kT}} dx_1 \dots dz_N. \quad (III.5)$$

Здесь первый сомножитель соответствует сумме по состояниям поступательного движения молекулы (без RT/P), $Q_{внутр}$ – сумма по состояниям, обусловленная внутренними степенями свободы движения (электронного, колебательного и вращательного), N – число частиц (молекул), $x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N$ – координаты всех молекул системы, u – потенциальная энергия взаимодействия всех молекул.

В уравнении (III.5) член

$$\int \dots \int_{3N} e^{-\frac{u(x_1 \dots z_N)}{kT}} dx_1 \dots dz_N = Z_{конф} \quad (III.6)$$

носит название конфигурационного интеграла. Вычисление $Z_{конф}$ для реальных систем представляет собой сложную и в ряде случаев еще не решенную задачу.

Для идеального газа $u = 0$, и решение уравнения (III.6) дает:

$$Z_{конф} = V^N, \quad (III.7)$$

где для одного г-моля $V = RT/p$, а $N = N_{Ав}$. (III.8)

После подстановки (III.7) и (III.8) в (III.5) имеем:

$$Z = \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \right]^N \frac{Q_{внутр}^N}{N!}. \quad (III.9)$$

Здесь сомножитель, заключенный в квадратные скобки, представляет собой сумму по состояниям, обусловленную поступательным движением молекулы $Q_{пост}$. Известно, что $Q_{пост} Q_{вн} = Q_{полн}$ (полная сумма по состояниям молекулы).

В связи с этим окончательно имеем:

$$Z = \frac{Q_{полн}^N}{N!} \quad (III.10)$$

$$\text{и} \quad \ln Z = N \ln \frac{Q_{\text{полн}} e}{N} \quad (\text{III.11})$$

Уравнения (III.10) и (III.11) позволяют заменить в формулах для расчета термодинамических функций идеального газа (III.2 - III.4) величину Z на Q . Последняя рассчитывается по известным уравнениям через молекулярные параметры: массу молекулы m , моменты инерции J , собственные частоты колебаний ν_e и др.

Рассмотренный способ изложения обладает одним кажущимся достоинством – краткостью. Положительным моментом является также и то, что он формирует некоторое представление об истории развития статистической термодинамики. Однако ввиду недостатка времени многие положения здесь приходится давать без достаточного логического и математического обоснования и они, как правило, остаются не понятны слушателям. Следует также отметить, что при рассмотрении расчетов сумм по состояниям молекулы лектору не обойтись без квантовой статистики Больцмана что требует дополнительных затрат времени и, по существу, делает сомнительным отмеченное преимущество в краткости.

Поэтому, по нашему мнению, более предпочтителен другой вариант, реализующий основной дидактический принцип «от простого – к сложному» и позволяющий благодаря этому обеспечить так называемый «проблемный» характер изложения. Такой вариант в течение длительного времени опробован автором в лекционном курсе физической химии, читаемом для студентов Высшего химического колледжа РАН в Ивановском государственном химико-технологическом университете [15].

Кратко ознакомив слушателей с основными понятиями статистической термодинамики (μ – и Γ – фазовые пространства, термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией, микроканоническое и каноническое распределение) и дав общее представление о видах статистик, следует перейти к выводу и анализу основного уравнения квантовой статистики Больцмана.

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (\text{III.12})$$

При этом вывод уравнения для расчета термодинамических функций идеального газа целесообразно производить, основываясь на уравнении (III.12) и выражениях термодинамической вероятности:

для делокализованных частиц:

$$W = \prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right), \quad (\text{III.13})$$

для локализованных частиц:

$$W = \left[\prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) \right] N!. \quad (\text{III.14})$$

После подстановки в уравнения Больцмана для энтропии

$$S = k \ln W \quad (\text{III.15})$$

выражений (III.13), (III.14) и (III.12) получаем общеизвестные формулы^{*)}

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{III.16})$$

$$S_{\text{внутр}} = R \ln Q_{\text{вн}} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{вн}}}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{III.17})$$

$$S_{\text{полн}} = S_{\text{пост}} + S_{\text{вн}} = R \ln \frac{Q_{\text{полн}} e}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{полн}}}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{III.18})$$

где $Q_{\text{полн}} = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}}$.

Используя уравнения (III.12), (III.16), (III.17) и (III.18), получаем выражения для остальных термодинамических функций идеального газа, обратив особое внимание на те, которые необходимы для расчета химического равновесия:

$$\Phi_{\text{полн}}^0 = - \frac{G_T^0 - H_0}{T} = R \ln \frac{Q_{\text{полн}}^0}{N_{Av}}, \quad (\text{III.19})$$

$$\Phi_{\text{вн}} = R \ln Q_{\text{вн}}. \quad (\text{III.20})$$

Отметим, что в (III.19) величины Φ^0 и $Q_{\text{полн}}^0 = Q_{\text{пост}}^0 Q_{\text{вн}}$ отнесены к стандартному состоянию газа (идеальный газ при $\bar{p} = 1$). Такое отнесение необходимо, поскольку $Q_{\text{пост}}$ (в отличие от $Q_{\text{вн}}$) зависит от давления.

Из приведенных рассуждений видно, что в данном варианте нет никакой необходимости в усложнении изложения за счет использования большой

^{*)} В (III.16 – III.19) $N = N_{Av}$ (число Авогадро).

суммы по состояниям Z и преобразования уравнений (III.2 – III.4) к виду (III.16) – (III.18).

Если позволяет время, можно затем ознакомить слушателей с особенностями расчетов термодинамических функций реальных систем и с основами статистик Гиббса, Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна. Многолетний опыт преподавания показывает, что при таком порядке изложения студенты легче воспринимают довольно отвлеченные и трудные для неподготовленного слушателя положения статистической термодинамики.

В заключение остановимся на некоторых особенностях вывода уравнения, связывающего константу равновесия химической реакции с суммами по состояниям молекул реагентов. Помимо применения по прямому назначению, это уравнение играет важную роль в теории активированного комплекса химической кинетики.

В учебной литературе [1,4,9] упомянутое уравнение выводят исходя из условий термодинамического равновесия:

$$\sum v_i \mu_i = 0, \quad (\text{III.21})$$

где v_i – стехиометрический коэффициент, μ – химический потенциал.

Вывод можно значительно упростить, если исходить из выражения

$$\ln K_p^0 = \frac{1}{R} \left(\Delta \Phi^0 - \frac{\Delta H_0^0}{T} \right), \quad (\text{III.22})$$

которое обосновывается в разделе «феноменологическая термодинамика». В (III.22) оператор Δ означает так называемую «термодинамическую сумму», в которой величины, относящиеся к продуктам, берутся со знаком плюс, а относящиеся к исходным веществам – со знаком минус, H_0^0 – гипотетическая энтальпия при $T = 0$ К, отнесенная к стандартному состоянию газа. Простая подстановка (III.19) в (III.22) после несложных преобразований приводит к выражению:

$$K_p^0 = \left[\prod \left(\frac{Q_{\text{полн}}^0}{N_{\text{ав}}} \right)^{v_i} \right] e^{-\Delta H_0^0 / RT}, \quad (\text{III.23})$$

где $\bar{p} = p/p^0$ - относительное давление (величина безразмерная), оператор Π – термодинамическое «произведение», в котором величины, относящиеся к продуктам, стоят в числителе, а относящиеся к исходным – в знаменателе. Рассматривая уравнения (III.19), (III.20) и (III.23), полезно подчеркнуть, что величины $Q_{полн}^0/N_{Ав}$ и $Q_{вн}$ будут безразмерными, в чем легко убедиться путем подстановки в них размерностей молекулярных параметров $m, k, T, h, p, N_{Ав}$ и др. входящих в выражение сумм по состояниям $Q_{пост}$ и $Q_{вн}$. Поэтому и величина $K_{\bar{p}}^0$ будет также безразмерной. Известно, что большинство реальных газов при невысоких давлениях с достаточно высокой точностью описываются законами идеальных газов. По величине $K_{\bar{p}}^0$, для реакции в смеси идеальных газов, можно рассчитать константу равновесия реакции в смеси реальных газов, если известны коэффициенты летучести. Поэтому статистические методы расчета термодинамических функций и констант равновесия имеют широкое практическое применение.

IV. Об изложении теории активированного комплекса и расчете активационных параметров химических реакций

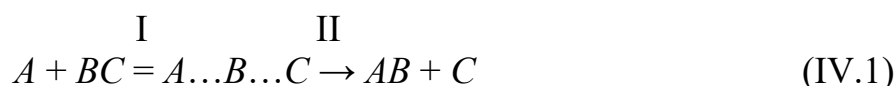
Теория активированного комплекса (абсолютных скоростей химических реакций, метод переходного состояния), развитая в 1935 году в работах Эйринга, Эванса и Поляни, до сих пор остается основной теорией элементарного акта в химической кинетике и не претерпела существенных изменений вплоть до наших дней. Как и любая теоретическая концепция, она является моделью реального процесса и базируется на ряде допущений, имеющих в той или иной мере произвольный характер, что ограничивает возможность ее практического применения в отдельных случаях. Это обстоятельство важно иметь в виду, рассматривая основы теории в аудитории, впервые осваивающей законы физики и химии, какой является студенческая аудитория.

Излагая теорию активированного комплекса, следует различать два аспекта: ее познавательную роль и прикладное значение, то есть возможность расчета адекватных значений активационных параметров и прогнозирования

скорости химических реакций. В современной учебной и монографической литературе, по нашему мнению, последнему вопросу уделяется недостаточное внимание. В частности, недостаточно четко указываются условия, ограничивающие применение различных форм основных уравнений теории для реакций в газовой и в конденсированных фазах, недостаточное внимание уделяется анализу корректности вычисленных по этим уравнениям значений активационных параметров и, в первую очередь, – энтропии активации.

Прежде чем обсуждать данные вопросы, кратко остановимся на выводе основного уравнения, отражающего статистический аспект теории. Этот вывод обычно начинают с формулировки понятий о частоте распада и стационарной концентрации активированного комплекса, которые трудно воспринимаются студентами. [1,2,9,21]

По нашему мнению, данный вывод целесообразно начинать с рассмотрения общеизвестной схемы бимолекулярной реакции:



и записи выражения ее скорости в квазиравновесном режиме:

$$r = kc^{\ddagger} = kK_c^0 c_A c_{BC}, \quad (\text{IV.2})$$

где k – константа скорости лимитирующей стадии II; c^{\ddagger} – квазиравновесная концентрация активированного комплекса; K_c^0 – стандартная величина константы равновесия стадии I, отнесенная к второму стандартному состоянию. Такая стандартизация K_c^0 необходима в связи с тем, что концентрации реагентов в (IV.1) c_A и c_B выражены в моль/л. Предварительно в разделах статистической термодинамики и формальной кинетики должны быть получены следующие выражения. Среднее время жизни частиц в мономолекулярной реакции:

$$t = 1/k. \quad (\text{IV.3})$$

Сумма по состояниям одномерного поступательного движения:

$$Q_{1II} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} d \quad (\text{IV.4})$$

(d – путь активированного комплекса вдоль координаты реакции вблизи вершины потенциального барьера).

Средняя арифметическая скорость одномерного поступательного движения:

$$\bar{U}_a = \sqrt{\frac{\kappa T}{2pm}} = \frac{d}{t}. \quad (\text{IV.5})$$

Выражение, связывающее константу равновесия стадии I с молекулярными суммами по состояниям [15,22]:

$$K_c^0 = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \left(\frac{N_{A\ddot{e}} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}}, \quad (\text{IV.6})$$

где Q определена без учета нулевой энергии молекулы.

Выражение, отражающее свойство мультипликативности сумм по состояниям:

$$Q_{3n}^\ddagger = Q_{1n}^\ddagger Q_{3n-1}^\ddagger. \quad (\text{IV.7})$$

Основное уравнение теории активированного комплекса получается путем простой подстановки выражений (IV.3–IV.7) в (IV.2) и элементарных алгебраических преобразований:

$$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot \frac{Q_{3n-1}^\ddagger}{Q_A Q_B} \left(\frac{N_{A\ddot{e}} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}}. \quad (\text{IV.8})$$

Здесь и ниже рассматриваются адиабатные реакции, в которых трансмиссионный коэффициент $\chi = 1$. В уравнениях (IV.6) и (IV.8) размерность R л-атм/(моль·К), p^0 – атм, член $\left(\frac{N_{A\ddot{e}} RT}{p^0} \right)$ имеет размерность л/моль. В системе СИ в скобках этих уравнений стоит член $\left(\frac{1000RT}{p^0} N_{A\ddot{e}} \right)$, имеющий размерность м³/моль. Целесообразно подчеркнуть, что как исходные выражения (IV.4 - IV.7), так и выведенное на их основе уравнение (IV.8) относятся к реакциям, протекающим в идеальном газе, что, как правило, не упоминается в просмотренной нами литературе. Принципиально возможно получить уравнение типа (IV.8) для реакций в жидких растворах. Для этого необходимо заменить молекулярные суммы по состояниям Q на статистические интегралы Z (статистика Гиббса), что позволит учесть межмолекулярные взаимодействия между компонентами раствора. Однако реально такая попытка практически

бесперспективна из-за трудностей в расчетах конфигурационных интегралов [14,22].

Выведенное уравнение (IV.8) по своему виду частично совпадает с уравнением, приведенным в учебнике под редакцией Стромберга [2], но отличается от аналогичных уравнений в учебниках Краснова [1], Герасимова [9], Еремина [18], Пурмаля [19], Энтелиса и Тигер [20], Панченкова и Лебедева [21] и др, в которых член $\left(\frac{RT}{p^0} N_{A\epsilon}\right)$ отсутствует. Это кажущееся противоречие объ-

ясняется тем, что в уравнениях, приведенных в упомянутых учебниках, под суммой по состояниям подразумевается величина q , сумма по состояниям, отнесенная к одной молекуле и к единице объема:

$$q = \frac{Q}{\left(\frac{RT}{p^0}\right)^{N_{A\epsilon}}} . \quad (\text{IV.9})$$

Поэтому вместо (IV.8) имеем

$$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot \frac{q_{3n-1}^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} . \quad (\text{IV.10})$$

К сожалению, данная важная «оговорка» зачастую остается «за кадром» в тексте упомянутых учебников, как и анализ размерностей величины константы скорости. Существенно отметить, что Q есть величина безразмерная, в то время как q , согласно (IV.9), имеет размерность моль/м³. Игнорирование этого обстоятельства приводит к ошибочному выводу о том, что величина константы скорости в уравнении (IV.10) имеет размерность с⁻¹. В действительности оба уравнения (IV.8) и (IV.10) дают одну и ту же размерность константы скорости бимолекулярной реакции (IV.1) л·моль⁻¹с⁻¹.

Трудности в определении суммы по состояниям активированного комплекса и гипотетического теплового эффекта его образования при 0 K⁰ (ΔH_0^0) ограничивают возможность практического применения уравнений (IV.8), (IV.10). Большой интерес в этом отношении представляет уравнение, отражающее термодинамический аспект теории:

$$k = \frac{\kappa T}{h} K_c^{0\neq} . \quad (\text{IV.11})$$

Здесь, как отмечено выше, константа $K_c^{0\neq}$ отнесена к второму стандартному состоянию. При строгом подходе [15,23] $K_c^{0\neq}$ является величиной безразмерной и выражается через относительные концентрации $\tilde{c}_i = \frac{c_{iaab}}{c_i^0}$ ($c_i^0 = 1$ моль/л). Однако поскольку в кинетическом законе действующих масс концентрации реагентов выражаются в моль/л, K_c^0 условно считается величиной, имеющей размерность л·моль⁻¹ и называется концентрационной константой, откуда размерность k л·моль⁻¹·с⁻¹.

Уравнение (IV.11) можно представить в следующей форме, известной под названием уравнение Эйрига:

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{\frac{\Delta U_c^\ddagger}{RT}} , \quad (\text{IV.12})$$

где ΔS_c^\ddagger - энтропия активации;

ΔU_c^\ddagger - изменение внутренней энергии при образовании активированного комплекса. Обе указанные величины отнесены к второму стандартному состоянию.

Чтобы привести уравнение (IV.12) к виду, более удобному для практического использования, производят преобразования с целью замены ΔU_c^\ddagger на энергию активации E_a , величину легко определяющуюся из опытных данных [18]. Для этого уравнения (IV.11) логарифмируют и берут производные по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} . \quad (\text{IV.13})$$

Используя известные уравнения Аррениуса и изохоры химической реакции, получают:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT^2} , \quad (\text{IV.14})$$

откуда

$$\Delta U_c^\ddagger = E_a - RT . \quad (\text{IV.15})$$

После подстановки (IV.15) в (IV.12) имеем:

$$k = \frac{\kappa T}{h} e e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{IV.16})$$

Полезно обратить внимание слушателей на то, что в (IV.15) величина RT (2,5кДж/моль при 298К) находится, как правило, в пределах погрешности измерения E_a^* , которая в среднем равна 50-200 кДж/моль.

Пренебрежение значением RT по сравнению с E_a приводит к исчезновению члена e в уравнении (IV.16). Поэтому в некоторых учебниках и монографиях уравнение (IV.16) не содержит этот член [2,20,21]. Однако нельзя не отметить, что отсутствие названного члена в (IV.16) приводит к снижению константы скорости реакции в 2,7 раза, что находится далеко за пределами погрешности этой величины.

Запись уравнения (IV.16) без члена e , по-видимому, может быть мотивирована тем, что это уравнение практически не применяется для вычисления константы скорости K . Последняя, как правило, находится непосредственно из опытных данных и вычисляется по уравнениям формальной кинетики.

Кратко рассмотрим некоторые особенности применения уравнения (IV.16) к реакциям в газовой и жидкой фазах. Говоря о практическом применении уравнения Эйрига (IV.16), следует прежде всего иметь в виду возможность расчета по опытным данным, то есть по значениям констант скорости, энтропии активации ΔS^\ddagger , перспективы, которые теория открывает для сравнительного анализа значений ΔS^\ddagger в разных реакциях и суждения на этой основе о влиянии строения реагентов и свойств среды на скорость реакции. Что касается возможности теоретического расчета констант скоростей по уравнениям теории активированного комплекса, то они в настоящее время весьма ограничены. Некоторые перспективы в этом отношении имеет уравнение (IV.10), отражающее статистический аспект теории, и применение для определения энергии активации данных квантово-химических расчетов энергетического

^{*)} E_a обычно определяют по температурной зависимости констант скорости непосредственно по уравнению Аррениуса, представленному в полулогарифмических координатах

$$\ln k - \frac{1}{T}.$$

профиля реакции. Последние в настоящее время начинают все более интенсивно развиваться благодаря возросшим возможностям вычислительной техники.

Расчетные уравнения для вычисления энтропии активации различаются в зависимости от выбранного способа ее стандартизации.

Для расчета энтропии активации можно использовать выражение, вытекающее из уравнения (IV.16):

$$\Delta S_c^\ddagger = R \left(\ln k_0 - \ln \frac{\kappa T}{h} - 1 \right), \quad (\text{IV.17})$$

в котором $\ln k_0$ находят по отрезку, отсекаемому на оси ординат Аррениусовой прямой, проведенной в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$.

Уравнение (IV.17) вполне корректно в случае реакций, протекающих в идеальных газах. В случае реакций, протекающих в реальных газах и, особенно, – в жидких растворах, расчет ΔS_c^\ddagger по уравнению (IV.17) вносит значительную погрешность. Ошибка расчета ΔS_c^\ddagger в двух последних случаях обусловлена наличием члена $\kappa T/h$, который получен путем использования математического аппарата молекулярно-кинетической теории идеальных газов и классической статистики Максвелла Больцмана.

Для газофазных реакций иногда возникает необходимость вычисления энтропии активации (ΔS_p^\ddagger) относительно стандартного состояния газа [1,16] (гипотетическое состояние при давлении 1 атм, в котором реальный газ обладает свойствами идеального газа и находится в чистом виде). В этом случае для расчета ΔS_p^\ddagger уравнение Эйринга (IV.11) приходится подвергнуть довольно громоздким преобразованиям [2,16,21].

Используя известное соотношение:

$$K_c^0 = K_p^0 \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{-\Delta \nu} \quad (\text{IV.18})$$

($\Delta \nu$ – термодинамическая сумма стехиометрических коэффициентов

$\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$), представим уравнение (IV.11) в следующем виде:

$$k = \frac{\kappa T}{h} K_{\tilde{p}}^0 \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{-\Delta\nu}, \quad (\text{IV.19})$$

где $\Delta\nu = -1$ (реакция бимолекулярна), $K_{\tilde{p}}^0$ - стандартная константа равновесия, выраженная через безразмерные величины относительных парциальных давлений исходных реагентов и активированного комплекса ($\tilde{p}_i = p/p^0$, p^0 - стандартное давление) [2,9], отнесенная к стандартному состоянию газа. Известно, что

$$K_{\tilde{p}}^0 = e^{-\frac{\Delta G_p^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_p^\ddagger - T\Delta S_p^\ddagger}{RT}}, \quad (\text{IV.20})$$

$$\Delta H_p^{0\ddagger} = \Delta U_p^\ddagger + \Delta\nu RT. \quad (\text{IV.21})$$

Преобразование (IV.19) с учетом выражений (IV.20) и (IV.21) и замена ΔU_p^\ddagger на E_a с помощью приема, аналогичного тому, который упомянут выше (уравнения (IV.13 – IV.16)), приводит для бимолекулярной реакции к следующему выражению*):

$$k = \frac{\kappa T}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right) e^2 e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{IV.22})$$

откуда
$$\Delta S_p^\ddagger = R \left(\ln k_0 - \ln \frac{\kappa T}{h} - \ln \frac{RT}{p^0} - 2 \right). \quad (\text{IV.23})$$

Таким образом, оба уравнения (IV.17) и (IV.23), как видно из вышесказанного, получены применительно к реакциям, протекающим в идеальных газах. Тем не менее в литературе нередко встречаются работы, в которых названные уравнения применяются к жидкофазным реакциям. Более того, даже в широко известной монографии Энтелеса и Тигер [20] обсуждаются возможности применения уравнений (IV.16) и (IV.17) и их модификаций к реакциям в жидких растворах, хотя член $\kappa T/h$ в них сохраняется, что безусловно вносит определенную некорректность названных уравнений. Присутствие этого члена, по-видимому, можно мотивировать тем, что движение молекул реагентов в меж-

*) Для реакций более высокой молекулярности в уравнениях (IV.22) и (IV.23) вместо e^2 стоит e^x , x – число молекул исходных реагентов, образующих переходное состояние (активированный комплекс).

молекулярных полостях структуры растворителя можно аппроксимировать законами молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Нельзя не признать, что такое допущение весьма условно.

Некоторое уточнение расчетов энтропии активации реакций в жидких растворах дает учет доли свободного объема e растворителя в котором, по видимому, протекает элементарный акт [25]:

$$\Delta S_{жс}^{\neq} - \Delta S_{газ}^{\neq} = R \ln \frac{1}{e}, \quad \text{где } e = 0,06-0,15. \quad (\text{IV.24})$$

Однако и уравнение (IV.24) не является строго обоснованным теоретически.

Возвращаясь к анализу выражений для энтропии активации, следует отметить следующее обстоятельство. Нетрудно подсчитать, что в интервале температур от 273К до 373К численное значение члена $R \ln \frac{\kappa T}{h}$ остается практически постоянным и равно в среднем 245дж/(моль·К). Для широкого круга гомогенных реакций в жидких средах величина энтропии активации в среднем колеблется в пределах от -120 до +120дж/(моль·К) [21,24]. Сопоставление приведенных цифр показывает, что вклад постоянного члена $R \ln \frac{\kappa T}{h}$ в величину энтропии активации весьма велик. Это препятствует получению объективных данных об абсолютных значениях ΔS_c^{\neq} .

В связи с вышеизложенными соображениями, по нашему мнению, уравнения, вытекающие из термодинамического аспекта теории активированного комплекса для жидкофазных реакций (уравнения Эйринга), могут рассматриваться лишь как своеобразные формы тестирования реакций, пригодные лишь для грубой сравнительной оценки величины энтропии активации. Более продуктивны способы учета влияния жидкого растворителя на скорость реакции путем модификации теории активированного комплекса с помощью подхода, отраженного в уравнении Бренстеда - Бьеррума и определения вклада сольватационных составляющих в величины активационных параметров на базе физических теорий межчастичных взаимодействий [20], например, с помощью уравнения Кирквуда [20,25]. Однако в последнем случае также не удастся по-

лучить достаточно надежных результатов из-за трудностей в определении коэффициентов активностей реагентов и активированного комплекса (особенно для реакций в растворах неэлектролитов).

Резюмируя все вышесказанное, приходится признать, что для оценки влияния на скорость реакции энтропийного фактора более целесообразно использовать не непосредственно величину ΔS_c^\ddagger , а численное значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{IV.25})$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, непосредственно связанный с энтропией активации, что видно из сопоставления уравнений (IV.1) и (IV.25):

$$\ln A = \ln k + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (\text{IV.26})$$

где k – константа скорости стадии разрушения активированного комплекса. Согласно теории Аррениуса, можно считать, что k не зависит от температуры.

Величина $\ln A$, как известно, находится непосредственно из опытных данных по температурной зависимости константы скорости и в связи с этим не зависит от допущений, принятых при математическом обосновании уравнений типа (IV.17) и вытекающих из них ограничений. Правда, вместо этих ограничений возникает новая некорректность, обусловленная весьма произвольным предположением о независимости от температуры величины k (в рамках теории Аррениуса). Тем не менее для оценки влияния энтропийного фактора на скорость однотипных реакций использование $\ln A$, на наш взгляд, более предпочтительно, чем величины энтропии активации, рассчитанной по уравнениям типа (IV.7). Однако и в этом случае речь идет лишь о грубо качественной сравнительной оценке.

В заключение кратко остановимся на так называемом компенсационном эффекте в кинетике химических реакций, который проявляется в линейной корреляции между энтропией активации и энергией активации. Данный эффект характерен для так называемых реакционных серий. Он вытекает из

принципа линейного соотношения свободных энергий [20,24,25] и используется при обсуждении закономерностей влияния заместителя, природы растворителя или катализатора на кинетические параметры реакции. Наличие компенсационной зависимости обычно трактуется как признак протекания реакции через переходные состояния однотипных конфигураций. Более подробно о компенсационном эффекте см. в [20,24].

Проанализируем, насколько объективно можно судить о наличии компенсационного эффекта с учетом систематических погрешностей в величинах константы скорости k_{ck} и E_a , которые определяются по опытным данным.

Для этого представим уравнение (IV.17) в следующем виде:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln k_{ck} - R \ln \frac{\kappa T}{h} - R + \frac{E_a}{RT}, \quad (IV.27)$$

где k_{ck} – константа скорости, E_a – энергия активации реакции.

Преобразование этого уравнения по формулам теории ошибок косвенных измерений приводит к следующему выражению:

$$\Delta(\Delta S^\ddagger) = R \left[\frac{\Delta k_{ck}}{k_{ck}} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{E_a}{RT} \left(\frac{\Delta T}{T} \right) + \frac{1}{RT} \Delta E_a \right], \quad (IV.28)$$

где оператором Δ обозначены абсолютные погрешности измерения соответствующих величин.

Из таблицы, в которой представлены результаты расчетов по уравнениям (IV.27) и (IV.28) для $T=300\text{K}$, можно сделать следующие выводы.

K л·моль ⁻¹ с ⁻¹	E_a дж/моль	ΔS^\ddagger э. е.	$\frac{\Delta k}{k}$	$\frac{\Delta T}{T}$	$\frac{E_a}{RT} \frac{\Delta T}{T}$	ΔE_a дж/моль	$\frac{\Delta E_a}{RT}$	$\Delta(\Delta S^\ddagger)$ э. е.
0,03	$4 \cdot 10^4$	-144,3	0,05	0,003	0,05	2000	0,8	$\pm 7,5$
0,03	10^5	+55,6	0,05	0,003	0,12	5000	2,0	$\pm 16,6$
0,03	$2 \cdot 10^5$	+388,7	0,1	0,003	0,24	10000	4,0	$\pm 36,0$
30	$1 \cdot 10^5$	+113,0	0,1	0,003	0,12	10000	4,0	$\pm 36,0$

1. Влияние на ΔS^\ddagger изменения константы скорости реакции в пределах от 0,03 до 30 моль⁻¹л⁻¹с сравнительно невелико, поскольку данная величина в уравнении (IV.26) стоит под знаком \ln . Наибольший вклад в величину ΔS^\ddagger вносят постоянный член $R \ln \frac{kT}{h} (-240 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))$ и член E_a/T , который изменяется в пределах от +133 ($E_a = 4 \cdot 10^4 \text{ Дж}$) до +666 ($E_a = 2 \cdot 10^5 \text{ Дж}$), что вызывает колебание ΔS^\ddagger в пределах от -144 до +113 э.е.

2. Вклады в абсолютную погрешность энтропии активации $\Delta(\Delta S^\ddagger)$ погрешности в величине константы скорости (в пределах от 5 до 10%) и температуры ($\pm 1 \text{ К}$) пренебрежимо малы по сравнению с вкладом, который вносит погрешность энергии активации. При погрешности энергии активации в пределах от 5% до 10% и абсолютном значении $E_a = (40 \div 200) 10^3 \text{ Дж}/\text{моль}$ рассчитаны следующие величины энтропии активации от $\Delta S^\ddagger -144,3 \pm 7,5 \text{ э.е.}$ до $+133 \pm 36,0 \text{ э.е.}$ Таким образом, средний интервал колебания ΔS^\ddagger лежит в пределах 15 э.е. в первом случае ($\sim 10\%$ от абсолютной величины) и в пределах 72 э.е. ($\sim 50\%$ от абсолютной величины).

Из приведенных данных следует, что даже в том случае, когда наблюдается монотонное повышение энтропии активации с ростом энергии активации, если это повышение проходит внутри приведенных интервалов $\Delta(\Delta S^\ddagger)$, заключение о наличии компенсационного эффекта нельзя считать правомерным. Подобное заключение будет иметь право на существование лишь в том случае, если изменение ΔS^\ddagger с изменением E_a будет значительно превышать вышеуказанные пределы. Поэтому для обоснованного заключения о наличии компенсационного эффекта необходима предварительная обработка опытных данных по уравнению (IV.27). Только после этой процедуры возможна и необходима статистическая обработка данных методом МНК (проверка гипотезы о линейности и расчет коэффициентов корреляции). Для более детального исследования компенсационного эффекта возможно также и использование статистического метода Экснера [24].

Реакции, в которых наблюдается компенсационный эффект, называются изокинетическими сериями [24] (ИКС). О необходимости тщательного анализа надежности экспериментальных данных при выявлении ИКС указывается также в известной монографии Шмида и Сапунова [24], которые отмечают «обманчивость использования изокинетического графика, поскольку величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger содержат большие экспериментальные ошибки, а также то, что еще хуже, зависят друг от друга из-за способа их определения по экспериментальным данным. Поэтому линейное соотношение между энтальпией и энтропией может быть, с одной стороны, мнимым из-за компенсации ошибок, а с другой – замаскированным ввиду большого разброса точек, так что изокинетический график еще не служит доказательством ИКС».

Рассмотренный в настоящей работе метод определения систематической погрешности энергии активации, по нашему мнению, представляет собою первую и совершенно необходимую ступень в обнаружения существования изокинетических серий и наличия компенсационного эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия /под ред. К.С. Краснова.- Изд.2-е.- М.:Высш. шк., 1995.- Т.1.- С.512; Т.2.- С.319.
2. Стромберг,А.Г. Физическая химия/А.Г.Стромберг, Д. П. Семченко.-Изд. 2-е.-М.: Высш. шк., 1988.-С.596.
3. Эткинс,П. Физическая химия. Ч.1/П.Эткинс.-М.: Мир, 1980.-С.579.
4. Даниэльс,Ф. Физическая химия/ Ф.Даниэльс, Р.Олберти. - М.: Мир, 1978.- С.645.
5. Термические константы веществ: справочник. Вып.1/ под ред. В. П. Глушко. - М.: ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982.
6. Термические свойства индивидуальных веществ Т.I-IV/ под ред. В. П. Глушко. - М.: Наука, 1979 – 1981.
7. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика/Карапетьянц М.Х.- Изд. 3-е.- М.: Химия, 1975.-С.583.

8. Базаров, И.П. Термодинамика/Базаров И.П. - М.: Гос. изд-во физ – мат. лит, 1961.-С.292.
9. Курс физической химии. Т.1 /под ред. Герасимова Я.И.–М.: Химия, 1963.- С.623.
10. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики/Еремин Е.Н.–М.: Высш. шк, 1974.-С.341.
11. Физическая химия /под ред. Никольского Б.П.- Изд.2-е.- Л.: Химия, 1987.- С.580.
12. Эткинс,П. Физическая химия. Ч.2/П.Эткинс. – М.: Мир, 1980.-С.580.
13. Полторацк, О.М. Термодинамика в физической химии./Полторацк О.М.– М.: Высш. шк., 1991.-С.319.
14. Смирнова, Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии/Смирнова Н.А.-Изд.2-е. – М.: Высш. шк., 1974.-С.341.
15. Буданов, В.В. Термодинамика химических реакций/В.В.Буданов. – Иваново, ИГХТУ.- 2002.-С.205.
16. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики/Е.Н.Еремин – М.: Высш. шк., 1974.-С.333.
- 17.Буданов, В.В. О корректности термодинамического закона действующих масс в жидких растворах /В.В. Буданов// Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2004.-Т.47,№4.-С.114-116.
- 18.Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики/Е.Н. Еремин.-Изд.2-е.-М.: Высш. шк., 1976.-С.375.
19. Пурмаль,А.П. А,Б,В,...химической кинетики/А.П. Пурмаль. - М.: ИКЦ "Академкнига", 2004.-С.277.
20. Энтелис,С.Г. Кинетика реакций в жидкой фазе/С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер.- М: Высш. шк., 1973.-С.415.
21. Панченков,Г.М. Химическая кинетика и катализ/ Г.М. Панченков, В.П. Лебедев.- Изд.3-е.- М: Химия, 1985.-С.589.
22. Ансельм, А.И. Основы статистической физики и термодинамики/ А.И. Ансельм.- М.: Наука, 1973.-С.421.

23. Буданов, В.В. Об изложении основ статистической термодинамики в курсе физической химии для химико-технологических специальностей технических университетов /В.В. Буданов// Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2004.-Т.47, № 3.-С.116-118.
24. Шмид, Р. Неформальная кинетика/ Р. Шмид, В.Н. Сапунов.- М.: Мир, 1985.- С.263.
25. Денисов, Е.Г. Кинетика гомогенных химических реакций/ Е.Г. Денисов.- Изд.2-е.- М.: Высш. шк., 1988.-С. 391.
26. Буданов, В.В. О математической взаимосвязи химического потенциала с концентрациями компонентов / В.В. Буданов// Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2005.- Т.48, №1.-С.13-16.
27. Буданов, В.В. Об изложении теории активированного комплекса в курсе физической химии и расчетах активационных параметров химических реакций / В.В. Буданов// Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2007.- Т.50, №6.-С.117-120.
28. Буданов, В.В. Изложение вопросов стандартизации и размерностей констант равновесия химических реакций в курсе физической химии / В.В. Буданов// Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2003.- Т.46, №4.-С.138-141.

Содержание

Введение.....	3
I. Стандартизация и размерности основных термодинамических величин.....	5
I.1. Общие соображения.....	5
I.2. Химический потенциал компонента.....	6
I.3. Химический потенциал компонента жидких идеальных растворов.....	12
I.4. Химический потенциал компонента жидких неидеальных растворов.....	14
I.5. Уравнения закона действующих масс.....	15
II. О корректности термодинамического закона действующих масс в жидких растворах.....	20
III. Построение раздела «статистическая термодинамика» в курсе физической химии для химико-технологических специальностей технических университетов.....	24
IV. Об изложении теории активированного комплекса и расчете активационных параметров химических реакций.....	30
V. Список литературы.....	43

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 3.05.2007. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,84. Тираж _____ экз. Заказ _____.

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.