

Министерство образования и науки Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. Губкина

Кафедра физической и коллоидной химии

Н.А. СВАРОВСКАЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Материалы по курсу лекций

Москва 2013

Рецензент:

д.т.н., проф. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина *В.Д. Стыценко*

Сваровская Н.А.

Физическая химия растворов: Материалы по курсу лекций / Под ред. И.М. Колесникова. – М.: ООП РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 300 с.

Изложены теории растворов, сформулированы основные понятия, приведены классификации растворов, разобраны типы межмолекулярных взаимодействий и основные законы: Ван дер Ваальса, Д.И. Менделеева, Я. Вант Гоффа, Ф. Рауля, Гиббса-Дюгема, И.Ф. Шрёдера и др., описывающие поведение растворов газов, жидкостей и твёрдых тел в жидкостях с учётом полиэдрического строения последних. Аналитически определено влияние температуры, давления, концентрации и природы веществ на структуру и свойства растворов. Использованы термодинамические методы для описания процессов, протекающих в растворах. Материалы отражают новый методологический подход к чтению лекций, снабжены большим количеством иллюстраций и предназначены для студентов направлений 240100 – Химическая технология и 241000 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

*Материалы по курсу лекций рассмотрены и рекомендованы
к изданию решением семинара кафедры физической и коллоидной химии
26.02.2013 года*

© Сваровская Н.А., 2013
© РГУ нефти и газа имени
И.М. Губкина, 2013

Введение

Растворами называют однородные смеси двух или более веществ, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого или других. Растворы являются одними из важнейших систем в природе. Они представлены как газовыми смесями, водно-солевыми и водно-газовыми системами, так и в виде полезных ископаемых — нефти, сапропелей, углей, руд и др.

Растворы образуются самопроизвольно при соприкосновении одного вещества с другим, то есть газа с газом или жидкостью, жидкости с жидкостью, твёрдого вещества с жидкостью. К газовым растворам относятся воздух, а также газы: природные, попутные нефтяных и газоконденсатных месторождений, вулканических извержений, нефтепереработки и нефтехимии, биохимических процессов и др.

К жидким растворам относятся природные воды различной минерализации, растворы солей и кислот, сточные воды процессов нефтепереработки и нефтехимии, буровые растворы и др. Твёрдые растворы существуют в природе в виде ископаемых, а также могут быть получены в промышленности в виде металлических сплавов, строительных и полупроводниковых материалов.

В технике используют растворы в электролизёрах для обеззараживания воды, питательные растворы для защиты растений. В строительстве широко применяют цементные и бетонные растворы, цветные растворы для комбинированных фактур и др.

Растворы находят широкое распространение в промышленности при производстве химикатов и инсектицидов. Современные материалы — пластмассы, смолы, различные волокна — являются растворами. В катализе типичными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания. Растворы применяются в медицине, лечебной практике, физиологии для изучения деятельности тканей.

В повседневной жизни мы постоянно встречаемся с растворами. Химически чистое вещество – это предельный реально недостижимый состав. Свойства предельно чистых веществ определить и получить очень трудно. В природе и технике практически отсутствуют абсолютно чистые вещества.

Химически чистое вещество состоит из совокупности частиц (атомов, молекул) одинакового состава и строения.

Например, вода является слабым электролитом. Молекулы её частично диссоциируют по схеме: $\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$. Следовательно, жидкая вода является смесью молекул и ионов, у которых различный состав и строение, то есть это раствор. Кроме того, современными методами анализа показано, что дистиллированная вода, даже после трёхкратной дистилляции, содержит в небольших количествах растворённые соли, поэтому является раствором.

В лабораторных условиях и промышленности получают сверхчистые металлы методом вакуумной и зонной плавки. Их используют в качестве стандартов и эталонов для практических измерений. Однако и эти сверхчистые металлы содержат до 10^{-6} % по массе примесей, то есть являются твёрдыми растворами, а не химически чистыми веществами.

От химических соединений растворы отличаются переменным составом и характером сил связи. При соприкосновении растворяемого вещества с жидкостью ослабляются силы взаимодействия между молекулами исходных веществ и создаются связи другого типа, обусловленные электростатическими силами, силами Ван дер Ваальса. А в некоторых случаях образуются водородные связи, комплексы с переносом заряда и другие.

Развитие теории, описывающей закономерности образования растворов и их свойств, должно основываться на изучении природы сил и энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) как индивидуальных веществ, так и их смесей, в разных агрегатных состояниях, с

использованием химических, физических и физико-химических представлений.

Выявление физической природы сил и энергий ММВ, влияние на их величину внешних и внутренних факторов, состава и структуры индивидуальных веществ и смесей является одним из важных направлений в развитии теории физической химии растворов. В настоящее время для изучения свойств растворов используют методы квантовой механики, экспериментальной и теоретической химии, теорий слабых и сильных электролитов, разбавленных и концентрированных растворов с учётом внутренней структуры и строения, теории групп с привлечением законов физики, химической термодинамики и других фундаментальных и прикладных наук.

1. СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

И ИХ СМЕСЕЙ

В природе существует бесчисленное количество систем, представляющих собой смеси равномерно распределённых одних веществ в других системах. Такие системы принято называть растворами. Термин «растворы» относится к системам любого агрегатного состояния: смесям газов, жидкостей, твёрдых веществ, газов в жидкостях, жидкостей в газах, жидкостей в жидкостях, твёрдых тел в жидкостях и жидкостей в твёрдых телах, рис. 1.1. При обычных условиях вещества могут существовать в трёх агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твёрдом, и из этих трёх агрегатных состояний можно получить 9 типов растворов (табл. 1.1).

Все существующие системы можно разделить на две группы. Смеси, в которых имеется физическая граница раздела между составляющими их компонентами, называются **гетерогенными**. Гетерогенные системы состоят из фаз, отличающихся друг от друга термодинамическими свойствами и химическим составом.

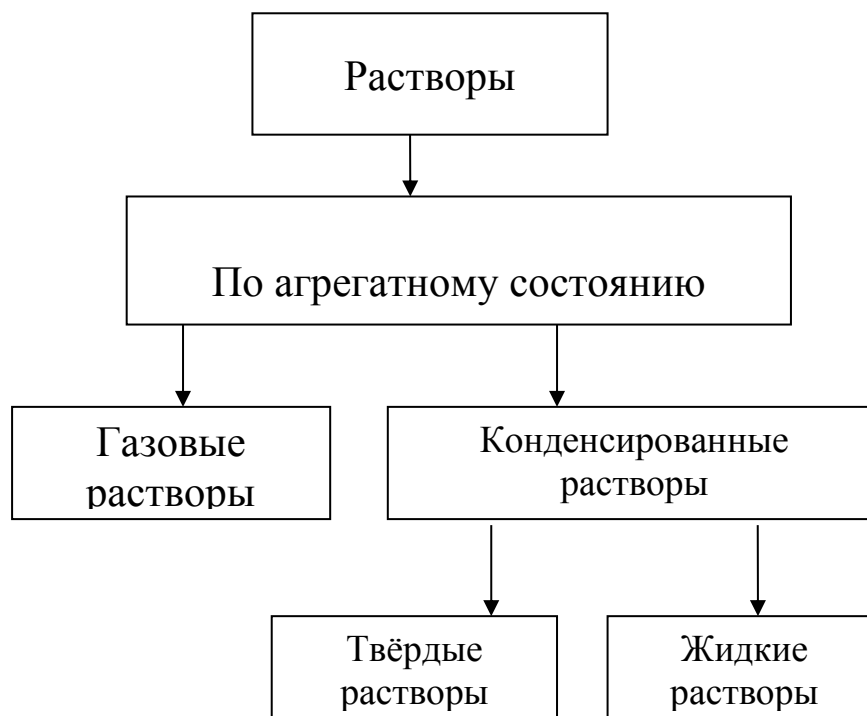


Рис. 1.1. Схема классификации растворов по агрегатному состоянию

Таблица 1.1

Типы растворов

Растворитель	Растворяемое вещество	Тип раствора по фазовому состоянию	Примеры
Газ	Газ	Гомогенный	Воздух, болотный газ, природный газ, природные и попутные газы, газы вулканических извержений
	Жидкость	Гетерогенный	Туман, газоконденсат
	Твёрдое	Гетерогенный	Пары нафталина или йода (др. легколетучего вещества) в воздухе при возгонке, аэрозоли
Жидкость	Газ	Гомогенный	Попутный нефтяной газ
	Жидкость	Гомогенный	Смесь жидких УВ, спиртов с водой
		Гетерогенный	Нефть, сапропели
	Твёрдое	Гомогенный	Растворы электролитов и солей различной минерализации
Твёрдое	Газ	Гетерогенный	Кристаллогидраты, растворы благородных газов в Земной коре, метана в каменном угле
	Жидкость	Гетерогенный	Включения с образованием кристаллогидратов
	Твёрдое	Гомогенный	Расплавы
		Гетерогенный	Минералы, руды, сплавы, стали, бетон, композиционные материалы

Смеси, в которых нет физической границы раздела между частицами и, во всех частях системы они имеют одинаковые физико-химические и термодинамические свойства, называются гомогенными растворами. Рассмотрим их подробнее.

1.1. Понятия о газовых растворах

Газообразные гомогенные системы при нормальных условиях образуются в результате смешивания газов и получаются:

- при перемешивании веществ (молекул или атомов) в газообразном состоянии с образованием гомогенных систем;

- при растворении в газообразной фазе летучих твёрдых веществ типа йода, нафталина и др.;
- при переходе жидких микрокапель в газовую фазу при определённых термобарических условиях; например, жидкие углеводороды состава C_5 – C_6 переходят в попутный газ нефтяных месторождений.

Газовые смеси подчиняются **закону Дальтона**:

- парциальное давление i -го компонента смеси (p_i) пропорционально его мольной доле (y_i) $\rightarrow p_i = p \cdot y_i$;
- давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме парциальных давлений: $p = \sum p_i$.

Газы при обычных условиях способны смешиваться между собой в любых соотношениях. Молекулы газов слабо взаимодействуют в смесях, они свободно перемещаются по объёму и хаотично распределяются в нём. При сверхвысоких давлениях некоторые газы могут образовывать ограниченно растворимые друг в друге системы, которые способны распадаться на отдельные фазы. Например, распадаются на отдельные фазы смесь азота и аммиака при давлении $5,06 \cdot 10^8$ Па (около 5000 тыс. атм) и температуре 273,15 К. Одна фаза содержит 84,5 % аммиака и 15,5 % азота, другая – 18 % аммиака и 82 % азота. В настоящее время известны многие газообразные системы, которые могут при определённых условиях распадаться на отдельные фазы: гелий–аммиак, гелий–бензол, гелий–метанол, аммиак–метан, водяной пар–бутан, диоксид серы–азот и др.

Важнейшими природными газовыми смесями являются воздух и природный газ, газ нефтяного происхождения и газы вулканических извержений. В состав воздуха входят азот, более 78 %, кислород – более 20 %, углекислый газ, инертные газы (Ar, Ne, He), табл. 1.2. Инертные газы широко применяются в промышленности: в электротехнике для заполнения различных осветительных устройств, создания дыхательных смесей для водолазов и пр.

Химический состав воздуха на уровне моря

Газовый компонент	Обозначение	Содержание, объем. %
Азот	N ₂	78,084
Кислород	O ₂	20,9476
Аргон	Ar	0,934
Углекислый газ	CO ₂	0,0314
*Неон	Ne	0,001818
Метан	CH ₄	0,0002
Гелий	He	0,000524
Криптон	Kr	0.000114
Водород	H ₂	0,00005
Ксенон	Xe	0,0000087

*Источник: CRC Handbook of Chemistry and Physics by David R. Lide, Editor-in-Chief 1997 Edition при температуре 15 °С и давлении 101325 Па

Гелий применяется в криогенной технике для создания инертных сред, в авиации для заполнения стратостатов, в хроматографии в токе гелия проводят адсорбционное разделение, для изучения явления сверхпроводимости при температуре жидкого гелия и в других областях.

Природные газы являются смесью газообразных углеводородов (УВ). Они добываются из газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений. В них преимущественно содержится метан. Газы нефтяного происхождения состоят из углеводородов метанового ряда – метана, этана, пропана, изобутана и н-бутана – и содержат неуглеводородные газовые соединения H₂S, N₂, CO, CO₂, H₂ и инертные газы Ar, Ne, Kr, Xe и др.

Состав природного газа был впервые определён Клодом Бертолле (объём. %). Он включал: метан – 98,63; этан – 0,12; пропан – 0,02; н-бутан – 0,1; диоксид углерода – 1,01; азот – 0,12. При нормальных условиях (0 °С и $p = 1$ атм) в газообразном состоянии существуют только УВ состава C₁–C₄. Углеводороды ряда алканов, начи-

ная с пентана и выше, при этих условиях находятся в жидком состоянии. Температура кипения изо- C_5H_{12} равна $+28\text{ }^{\circ}C$, а н- C_5H_{12} – $+36\text{ }^{\circ}C$. Однако, в попутных газах нефтяных месторождений при определённых термобарических условиях часто присутствуют эти УВ – C_5 и даже C_6 , которые за счёт фазовых превращений переходят в газовую фазу. Качественный состав газов нефтяного происхождения всегда одинаков, что нельзя сказать о газах вулканических извержений. Количественное распределение компонентов в газе зависит от региона, генезиса происхождения, глубины залегания месторождения и практически всегда различно. Газы, добываемые из чисто газовых месторождений, содержат более 95 % метана (табл. 1.3) и относятся к так называемым сухим газам.

Таблица 1.3

Состав газа газовых месторождений, объем. %

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2	CO_2	Относит. плотность
Северо-Ставропольское	98,9	0,29	0,16	0,05	0,40	0,20	0,56
Уренгойское	98,84	0,10	0,03	0,03	1,70	0,30	0,56
Шатлыкское	95,58	1,99	0,35	0,15	0,78	1,15	0,58
Медвежье	98,78	0,10	0,02	–	1,00	0,10	0,56
Заполярье	98,6	0,17	0,02	0,013	1,10	0,18	0,56

Сухость газа оценивается коэффициентом сухости ($k_{\text{сух}}$), величина которого пропорциональна отношению процентного содержания метана в газе к сумме тяжелых УВ: C_2H_6 и выше:

$$k_{\text{сух}} = \frac{CH_4}{\sum_{\text{тяж. УВ}}} . \quad (1.1)$$

Тяжёлой нефти свойственны сухие попутные газы с преобладанием в них метана. Например, содержание метана в составе попутного газа Русского месторождения Западной Сибири (плотность нефти

более 920 кг/м³) аналогично содержанию метана в составе газа газового Уренгойского месторождения и составляет в среднем 98,8 объём. %. Содержание метана в попутных газах газоконденсатных месторождений колеблется в интервале 75–95 % (см. табл. 1.4).

Таблица 1.4

Состав газа газоконденсатных месторождений, объём. %

Месторождение	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂	Отност. плотность
Вуктыльское	74,80	8,70	3,90	1,80	6,40	4,30	0,10	0,882
Оренбургское	84,00	5,00	1,60	0,70	1,80	3,5	0,5	0,680
Ямбургское	89,67	4,39	1,64	0,74	2,36	0,26	0,94	0,713
Уренгойское	88,28	5,29	2,42	1,00	2,52	0,48	0,01	0,707

Попутный газ газоконденсатных месторождений и лёгкой нефти достаточно **жирный**. Жирность газа определяется коэффициентом жирности ($k_{\text{жирн}}$), величина которого обратно пропорциональна коэффициенту сухости ($k_{\text{сух}}$):

$$k_{\text{жирн}} = \frac{\sum \text{тяж. УВ.}}{\text{CH}_4}. \quad (1.2)$$

Распределения УВ в попутных газах нефтяных месторождений (табл. 1.5) варьируются в диапазоне: для метана 35–85 %, тяжёлых УВ: C₂ и выше → 20–40 %, реже доходит до 60 %.

Таблица 1.5

Состав попутного газа нефтяных месторождений, объём. %

Месторождение	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂	Относит. плотность
Бавлинское	35,0	20,7	19,9	9,8	5,8	8,4	0,4	1,181
Ромашкинское	38,38	19,1	17,8	8,0	6,8	8,0	1,5	1,125
Самотлорское	53,4	7,2	15,1	8,3	6,3	9,6	0,1	1,010
Узеньское	50,2	20,2	16,8	7,7	3,0	2,3	–	1,010
Трехозерное	48,0	12,2	24,0	11,1	2,6	2,1	–	1,288

При высоких давлениях жидкие углеводороды растворяются в газовой фазе, образуя газоконденсаты. Поэтому при высоких давлениях плотность газа может приближаться к плотности легких углеводородных жидкостей.

1.2. Понятия о твёрдых веществах и растворах

Твёрдые тела могут иметь аморфную или кристаллическую структуру и различаться по свойствам (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Сравнительная характеристика аморфных и кристаллических веществ

Вещество	Характеристика
Аморфное	Ближний порядок расположения частиц Изотропность физических свойств Отсутствие конкретной точки плавления Термодинамическая нестабильность – большой запас внутренней энергии Текучесть: янтарь, стекло, органические полимеры и др.
Кристаллическое	Дальний порядок расположения частиц Анизотропность физических свойств Конкретная (фиксированная) температура плавления Термодинамическая устойчивость – малый запас внутренней энергии Есть элементы симметрии: металлы, сплавы, твёрдые соли, углерод – алмаз, графит и др.

Между частицами твёрдого вещества (молекулы, ионы) существуют **взаимодействия в ближнем и дальнем порядке**, поэтому они прочно связаны в структуры и не перемещаются в ней, а только колеблются возле средних положений равновесия. Твёрдые тела построены из сочетания совокупности элементарных групп: атомов, ионов или молекул, полиэдров, ансамблей полиэдров и элементарных ячеек. Структуры их можно определить как **многогранники**. Много-

гранники представляют собой простейшие тела в пространстве, подобно тому, как многоугольники – простейшие фигуры на плоскости.

Многогранник – геометрическое тело, ограниченное со всех сторон плоскими гранями. Стороны граней называются рёбрами, концы рёбер – вершинами. По числу граней различают четырёхугольники, пятиугольники и т.д. Многогранник называется выпуклым, если он расположен по одну сторону от плоскости каждой из его граней. Выпуклый многогранник называется правильным, если все его грани одинаково правильные многоугольники и все многогранные углы при вершинах равны. Существует 5 видов правильных многогранников (рис. 1.2).

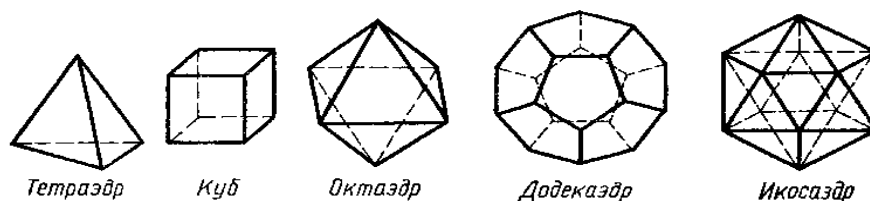


Рис. 1.2. Формы правильных многогранников

«Правильных многогранников вызывающе мало, но этот весьма скромный по численности отряд сумел пробраться в самые глубины различных наук» – отмечал Л. Кэрролл. Правильные многогранники иногда называют платоновыми телами, поскольку они занимают видное место в философской картине мира. Правильные многогранники – самые выгодные фигуры в энергетическом плане. И природа этим широко пользуется. Они проявляются в структуре силового поля Земли, живой природе (рис. 1.3), структуре многих кристаллических химических соединений.

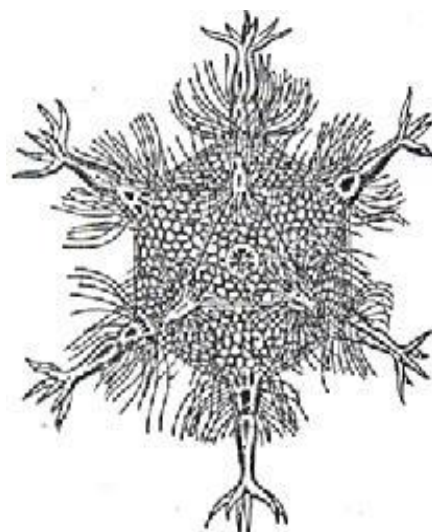


Рис. 1.3. Скелет одноклеточного организма феодарии (*Circjgjnja icosahtdra*) по форме напоминает икосаэдр

Такая природная геометрия феодалий вызвана, по-видимому, тем, что из всех многогранников с тем же числом граней именно икосаэдр имеет наибольший объём при наименьшей площади поверхности. Это свойство помогает морскому организму преодолевать давление водной толщи. Твёрдые тела при формировании образуют в основном правильные многогранники.

Тетраэдр (греч. hedra – грань, tetra – 4) – правильная треугольная пирамида, имеет 4 треугольные грани, 6 рёбер, 4 вершины, в каждой сходятся по 3 ребра. Лёд на 100 % построен из тетраэдров. Талая вода состоит на 80 % из тетраэдров и на 20 % из октаэдров.

Куб (гексаэдр, гекса – 6, от лат. – cubus, греч. – kybos) – правильный прямоугольный параллелепипед, имеет 6 квадратных граней, 12 рёбер, 8 вершин, в каждой сходятся по 3 ребра. Кубическая структура формируется у кристаллической поваренной соли (NaCl) и многих других солей.

Октаэдр (от греч. okta – восемь) имеет 8 треугольных граней, 12 рёбер и 6 вершин, в каждой сходятся по 4 ребра и вершины четырёх треугольников. При производстве алюминия пользуются алюминиево-калиевыми кварцами ($K[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$), монокристалл которых имеет форму правильного октаэдра.

Додекаэдр (от греч. dodeka – восемь) имеет 12 пятиугольных граней, 30 рёбер, 20 вершин, в каждой сходятся по 3 ребра. Получение серной кислоты, железа, особых сортов цемента не обходится без сернистого колчедана (FeS). Кристаллы этого химического вещества имеют форму додекаэдра.

Икосаэдр (от греч. eikosi – двадцать) имеет 20 треугольных граней, 30 рёбер, 12 вершин, в каждой сходятся по 5 рёбер. Икосаэдр передаёт форму кристаллов бора и фуллеренов. В своё время бор использовался для создания полупроводников первого поколения.

Дальний порядок определяет строение решётки кристаллических твёрдых тел, атомы (ионы, молекулы) которых расположены строго

упорядоченно в составе полиэдров и ансамблей. Аморфная или кристаллическая структура твёрдого тела зависит от порядка сочленения полиэдров друг с другом. При понижении температуры ансамбли полиэдров могут упаковываться в элементарные ячейки, создавая кристаллическую структуру твёрдого тела. Хаотическая упаковка ансамблей полиэдров приводит к образованию аморфной структуры, что характерно для УВ (рис. 1.4).

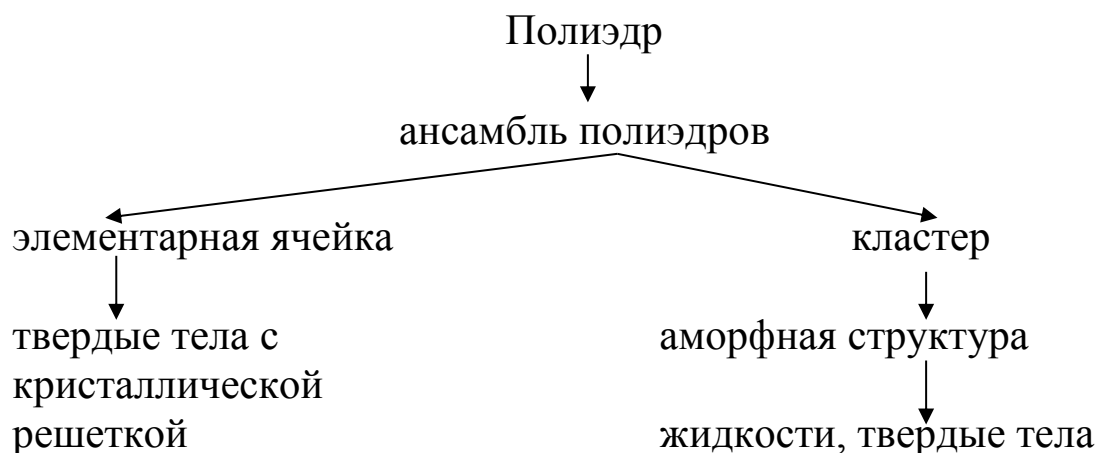


Рис. 1.4. Схема формирования структуры твёрдых тел

В зависимости от вида частиц, находящихся в узлах кристаллической решётки, и типа связей между ними кристаллы бывают четырех типов: молекулярные, атомные, ионные и металлические, виды которых приведены на рис. 1.5.

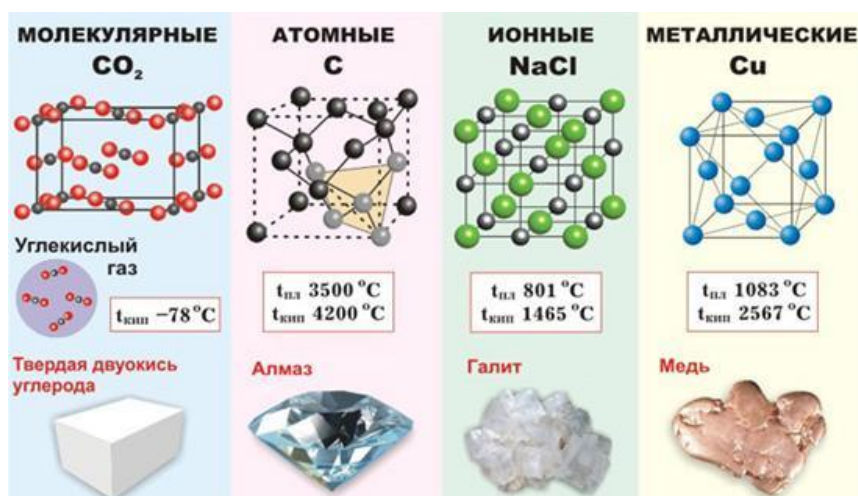


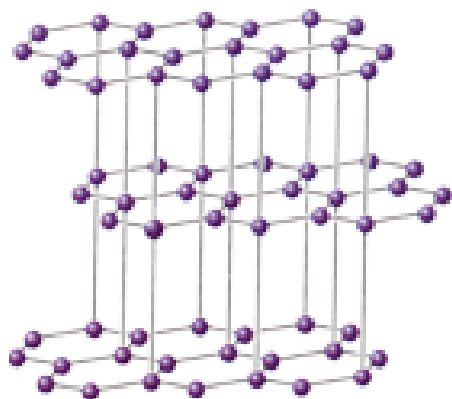
Рис. 1.5. Виды кристаллов

Большинство неметаллов в виде простых веществ (йод, аргон, сера и др.) и соединений друг с другом (вода, диоксид углерода, хлороводород), а также практически все органические вещества образуют в твёрдом состоянии молекулярные кристаллы.

Соли и гидроксиды большинства металлов имеют ионные кристаллические решётки, образованные катионами и анионами, между которыми имеется ионная связь. Ионные кристаллы могут состоять из одноатомных ионов. Так построены кристаллы хлорида натрия, иодида калия, фторида кальция.

Для металлов характерна металлическая кристаллическая решётка. В ней имеется металлическая связь между атомами. В металлических кристаллах ядра атомов расположены таким образом, чтобы их упаковка была как можно более плотной. Связь в таких кристаллах является делокализованной и распространяется на весь кристалл. Металлические кристаллы обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, металлическим блеском, непрозрачностью, легкой деформацией.

Классификация кристаллических решёток отвечает предельным случаям. Большинство кристаллов неорганических веществ относятся к промежуточным типам – ковалентно-ионным, молекулярно-ковалентным и т.д. Например, в кристалле графита (рис. 1.6) внутри каждого слоя связи ковалентно-металлические, а между слоями – межмолекулярные.



Твёрдые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов, растворении жидкостей или газов в твёрдых веществах: сплавы металлов, керамики, ферриты, стекла, газовые гидраты и др. Твёрдые растворы делятся на растворы **замещения**, **внедрения** и **вычитания**.

Рис. 1.6. Структура графита

Твёрдые **растворы замещения** образуются при сохранении структуры кристаллической решётки и наиболее распространены в природе. При образовании этого вида растворов в узлах кристаллической решётки данного вещества атомы, молекулы и ионы замещаются частицами другого вещества. Образование таких растворов возможно, если оба вещества близки по кристаллохимическим свойствам и размеры частиц, занимающие узлы кристаллической решётки, отличаются не более чем на 15 % (правило В. Юм–Розери) от размеров частиц собственной кристаллической решётки (рис. 1.7). При этом **тип решётки, размер и число атомов (ионов)** в кристаллической элементарной ячейке (Z) остаются **неизменными**. Изменяются её объём (V) и плотность (ρ).

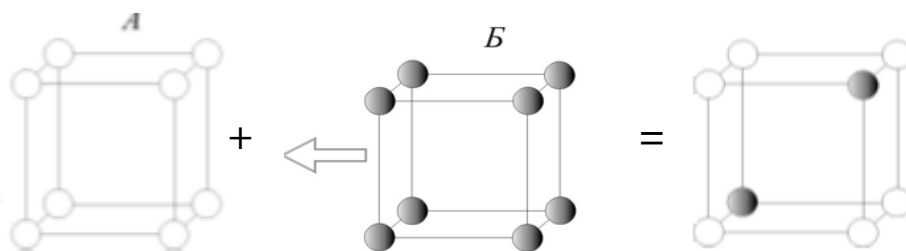


Рис. 1.7. Схема образования растворов замещения

Следовательно, образование растворов замещения не связано с большими напряжениями в кристаллической решётке. Идентичность кристаллических решёток растворителя и растворённого вещества определяет возможность образования твёрдых растворов замещения любого состава.

Примером твёрдого раствора замещения является сплав золота и меди, меди и никеля и др. Атомы никеля способны занимать любые места в кристаллической решётке меди. При образовании твёрдых растворов замещения оба вещества часто неограниченно растворяются друг в друге, при этом в системе образуется непрерывный ряд твёрдых растворов.

Твёрдые растворы внедрения получают путём внедрения частиц

растворённого вещества между узлами кристаллической решётки растворителя (рис. 1.8). Они образуются в том случае, когда размеры частиц растворённого вещества меньше размеров частиц растворителя. Такие растворы обычно образуются при растворении **неметаллов** (водорода, азота, бора, углерода, кремния) **в металлах**.

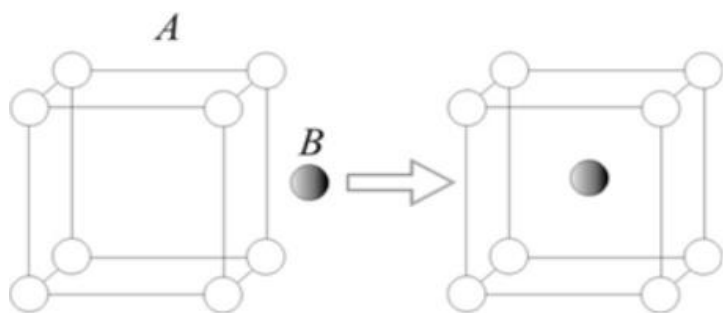


Рис. 1.8. Схема образования растворов внедрения

Число частиц в элементарной кристаллической ячейке (Z) и её объём (V) увеличиваются с ростом концентрации растворённого вещества. При внедрении частиц неметаллов в промежутки между атомами металла происходит **увеличение напряжения** в кристаллической решётке, поэтому область концентраций существования твёрдых растворов внедрения невелика. При образовании растворов этого типа растворимость внедряемого вещества ограничена, вследствие чего в системе образуется **прерывный ряд твёрдых растворов**. К наиболее распространённым растворам внедрения относятся растворы углерода в железе, в частности, разные композиции чугуна и нелегированной стали.

Твёрдые растворы вычитания получают при выпадении некоторых атомов из кристаллической ячейки, с образованием решётки с дефектами. Растворы, образующиеся за счёт вакансий в кристаллической решётке, встречаются редко.

Различают твёрдые растворы с **ограниченной** растворимостью компонентов в твёрдом состоянии и реже с **неограниченной** растворимостью.

К первым относятся:

- металлические сплавы типа Co–Mo, Bi–Sn;
- солевые смеси: $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$, $\text{CaSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$;
- органические смеси сложного состава: асфальто-смолисто-парафиновые твёрдые структуры и др.

Примером растворов с неограниченной растворимостью могут быть твёрдые смеси: Ag–Au, AgCl–NaCl, $\text{CaSiO}_3\text{--MnSiO}_3$ и др.

1.3. Понятия о жидких растворах

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твёрдыми телами. В жидкостях между молекулами, атомами или ионами проявляются ММВ с образованием непрочных структур (см. раздел 2) на ближних расстояниях. Молекулы жидкости, подобно газам, могут перемещаться по её объёму за счёт теплового и броуновского движений.

Жидкие растворы наиболее часто встречаются в природе и практике. Они представляют собой растворы газообразных, жидких или твёрдых веществ в жидкостях или их сложные комбинации. При растворении веществ происходит изменение свойств и растворителя, и растворённого вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: Ван дер Ваальсового, ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учёт всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействия частиц и тем сложнее структура раствора.

Жидкие растворы подразделяют:

- по природе – на органического и неорганического происхождения;

- по способности к ассоциации и диссоциации, то есть по способности их проводить и не проводить электрический ток – на электролиты (ионные) и неэлектролиты (молекулярные, высокомолекулярные, органические);
- по молекулярной массе растворённых веществ – на низкомолекулярные и высокомолекулярные;
- по степени раздробленности растворённого вещества – на истинные (ионные или молекулярные, которые являются гомогенными) и коллоидные (гетерогенные);
- по концентрации растворённого вещества – на разбавленные (концентрация растворённого вещества меньше 10 %), концентрированные, ненасыщенные, насыщенные, пересыщенные.

Раствор, находящийся в равновесии с твёрдым веществом, называется **насыщенным**, а его концентрация – **растворимостью** при данных температуре и давлении. На рисунке 1.9 приведены примеры ненасыщенного (слева) и насыщенного (справа) растворов соли в воде.



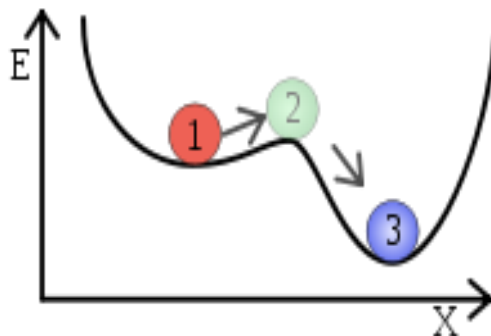
Рис. 1.9. Примеры растворов соли в воде

В отсутствии донной фазы раствор считается ненасыщенным. **Пересыщенные растворы** – это растворы, в которых при данных температуре и давлении концентрация растворенного вещества больше, чем в насыщенном. Они определяют **метастабильное состояние** (от греч. *μετα* – через и лат. *stabilis* – устойчивый), состояние квазиустойчивого равновесия физической системы, в котором последняя может находиться длительное время (рис. 1.10.).

Метастабильная система, с термодинамической точки зрения, неустойчива и может со временем самопроизвольно или за счёт **флуктуаций** частиц растворённого вещества, переходить в равновесное состояние – **насыщенный раствор**. В метастабильном состоя-

Рис. 1.10. Метастабильность на примере шарика в яме:

1 – метастабильное состояние – стабильность сохраняется при не очень больших возмущениях; 2 – нестабильное – стабильность нарушается при сколь угодно малых возмущениях; 3 – стабильное – стабильность сохраняется при больших возмущениях



нии находится жидкий мёд, который со временем, при потере летучих компонентов, кристаллизуется и засахаривается. Пересыщенные растворы можно получить при быстром охлаждении ненасыщенного раствора до температуры, при которой создаётся состояние пересыщения.

Растворители разделяют на **апротонные** (растворители не способные ни отдавать, ни принимать протоны), которые не вступают в протолитическое взаимодействие с растворённым веществом. К ним относятся жидкие эфиры, углеводороды, галогенпроизводные и др. **Протолитические** растворители способны отдавать и принимать протоны: спирты, кетоны, кислоты, жидкий аммиак, пиридин и др.

При растворении растворённое вещество находится в виде:

- **молекул** – молекулярные растворы получают при растворении сахара в воде, азота или кислорода в воде, нафталина в бензоле и др;

- **ионов** – при растворении сильных электролитов в воде, например, хлористого натрия: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$;

- **ионно-молекулярных частиц** – растворы образуются при взаимодействии солей, оснований и кислот (неорганических или органических), которые слабо диссоциируют на ионы в полярных (вода, спирты) и слабополярных (углеводороды) жидкостях, например, молекулы уксусной кислоты в воде при растворении дают смесь ионов CH_3COO^- , H^+ и молекул CH_3COOH ;

- **более крупных частиц**, однако их размер должен быть менее 10^{-8} см³.

В жидких растворах различают **растворитель** и **растворённое вещество**. Растворителем называют **жидкую составляющую раствора**, которая, как правило, содержится в нём в избытке, по сравнению с растворённым веществом, и после окончания процесса растворения остаётся в **том же агрегатном состоянии**.

В качестве растворителя применяют воду, индивидуальные органические углеводороды, фракции углеводородов, спирты, кислоты, эфиры и др.

Вещество, присутствующее в растворе в меньшем количестве называется **растворённым**. Оно может первоначально, до процесса растворения, находиться в любом агрегатном состоянии – твёрдом, жидком или газообразном.

Выделение в растворах растворителя и растворённого вещества крайне условно для тех растворов, в которых растворитель и растворённое вещество **близки по природе** или содержатся в растворе практически в равных количествах.

Например, для растворов «спирт–вода» в зависимости от соотношения спирта и воды может быть получен раствор спирта в воде и наоборот, воды в спирте.

С термодинамической точки зрения, все вещества раствора равноценны. Но для жидких растворов такое деление полезно. В случае **растворов электролитов в воде** растворителем всегда считается **вода**, независимо от концентрации растворённого вещества. Например, 96 %-ная серная кислота является раствором H_2SO_4 в воде.

1.4. Сходство и различие в свойствах газов, жидкостей и твёрдых тел

В жидкостях силы ММВ преобладают над силами ММВ в газовых системах. Поэтому насыщенные пары жидкостей легко конденсируются в жидкость при температурах ниже их температур кипения. При повышении температуры жидкости выше температуры кипения она переходит в газообразное состояние. При понижении температуры жидкости ниже температуры замерзания она затвердевает. Жидкости по своему состоянию и типу ММВ занимают **промежуточное положение** между газами и твёрдыми телами, что проиллюстрировано в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Свойства веществ в разных агрегатных состояниях

Состояние	Свойство
Газообразное	Способность принимать объём и форму сосуда Сжимаемость Быстрая диффузия – хаотичное движение молекул $E_{\text{кин}} > E_{\text{пот}}$
Жидкое	Способность принимать форму части сосуда, которую занимает вещество Неспособность расширяться до заполнения сосуда Незначительная сжимаемость Медленная диффузия Текучесть $E_{\text{кин}} = E_{\text{пот}}$
Твёрдое	Способность сохранять свойственную форму и объём Незначительная сжимаемость (под давлением) Очень медленная диффузия за счёт колебательных движений частиц Отсутствие текучести $E_{\text{кин}} < E_{\text{пот}}$

Твёрдое тело сохраняет объём и форму. Жидкость сохраняют объём, но легко меняет форму. Газы приобретают форму и объём вмещающего их сосуда. Эти состояния одного и того же вещества различаются способностью молекул располагаться друг относительно друга в данном агрегатном состоянии и свободой к перемещению. Особенности состояния и строения жидкости и газа представлены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Различия газового и жидкого состояний веществ

Газовая фаза	Жидкая фаза
Расстояние между молекулами l для невысоких давлений много больше радиуса молекулы: $l > r$; практически весь объём, занятый газом, есть свободный объём.	В жидкой фазе $l < r$, большая часть объёма занята молекулами, так что свободный объём в жидкости много меньше объёма, занятого молекулами.
Средняя кинетическая энергия (U) частиц больше потенциальной энергии их ММВ: $3/2 \cdot k \cdot T > E$.	Потенциальная энергия (E) взаимодействия молекул больше средней кинетической энергии их движения: $U > 3/2 \cdot k \cdot T$.
Частицы сталкиваются при их поступательном движении, фактор частоты столкновений зависит от массы частиц, их размеров и температуры.	Каждая частица совершает колебательное движение в клетке, которую создают окружающие её молекулы. Амплитуда колебания a зависит от свободного объёма, $a \cong (V_f / L)^{1/3}$.
Диффузия частиц происходит в результате их поступательного движения, коэффициент диффузии $D \cong 0,1-1 \text{ см}^2/\text{с}$ ($p \cong 10^5 \text{ Па}$) и зависит от давления газа ($D \propto p^{-1}$).	Диффузия происходит в результате перескока частицы из одной клетки в другую с энергией активации (E_D), $D \propto e^{-E/RT}$, в невязких жидкостях $D \cong 0,3-3 \text{ см}^2/\text{сут}$.
Частица свободно вращается, частота вращения $\nu_r \propto T^{1/2}$ определяется только моментами инерции частицы и температурой.	Вращение заторможено стенками клетки, поворот частицы сопровождается преодолением потенциального барьера E_r , который зависит от сил ММВ: $\nu_r \propto e^{-E_r/RT}$.

Молекулы (атомы) газов свободно перемещаются на любые состояния, создавая флуктуации различного состава и строения. Для жидкостей существует температура, при которой граница раздела

между газом и жидкостью полностью исчезает при нагреве. Такую температуру называют **критической**. Критическая температура ($T_{кр}$) есть максимальная температура, при которой газ и жидкость могут одновременно сосуществовать. При критической температуре исчезает граница (мениск) между жидкостью и ее насыщенным паром. Существование критической температуры, «температуры абсолютного кипения», установил Д.И. Менделеев в 1860 году. Сходство жидкостей с газами заключается также в том, что они подобно газам, не имеют устойчивой формы и принимают форму сосуда, в котором находятся. Жидкости имеют низкую динамическую вязкость (η) и высокую текучесть (φ) – величина обратно пропорциональная динамической вязкости: $\varphi = 1/\eta$.

Другим свойством, объединяющим жидкости и газы, является их **изотропность**, то есть для них экспериментально измеренные свойства в разных направлениях остаются одинаковыми. По этим показателям жидкости приближаются к газам, а не к твёрдым телам. В газах молекулы распределены по всему пространству совершенно хаотично. Газ считается примером бесструктурного состояния вещества.

Наряду с этим, можно отметить и существенные **различия между газообразным и жидким состоянием** вещества, которые приведены в табл. 1.8.

Сходство между строением жидкостей и твёрдых тел подтверждается численными значениями теплоёмкостей и коэффициентов сжимаемости, особенно вблизи температуры плавления твёрдых тел.

Показатель преломления, сжимаемость, прочность и другие свойства кристаллов, измеренные в разных направлениях, оказываются различными. Кристаллы анизотропны. Различие между жидкостью и твёрдым телом заключается в текучести. Твёрдое тело сохраняет свою форму при небольшом механическом воздействии, жидкость даже под влиянием небольшого усилия легко меняет форму. Эти свойства определяются особенностями строения в ближнем порядке

жидкостей (полиэдрическое строение в ближнем порядке) и прочной структурой твёрдых тел за счёт взаимодействий в ближнем и дальнем порядке. В жидкости сравнительно малы силы ММВ, по сравнению со связями частиц в решётке твёрдого тела. В ближнем порядке жидкости часто повторяют структуру твёрдого тела. В этом заключается сходство в свойствах жидкости и твёрдого тела.

Наибольшее сходство между жидкостями и твёрдыми телами проявляется у стеклообразных материалов. Для этих материалов переход от твёрдого состояния к жидкому при повышении температуры происходит **постепенно**. Они не имеют ярко выраженной **температуры плавления**. Стеклообразные материалы при нагревании только размягчаются, что не позволяет установить температуру, при которой они превращаются в жидкость. Эту температуру можно определить только экспериментально. Твёрдые стёкла поэтому часто называют переохлажденной жидкостью.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Растворы называются гомогенными, если растворённое вещество в виде молекул, ионов, ионно-молекулярных и более крупных частиц имеет размер менее 10^{-8} см³.

Для частиц таких размеров понятие «удельная поверхность» не имеет физического смысла и их называют рассеянными, рис. 2.1.

Смесь частиц веществ таких размеров в растворе, в которых отсутствует поверхность раздела, образует гомогенный раствор.

Существует несколько тождественных определений гомогенных растворов.

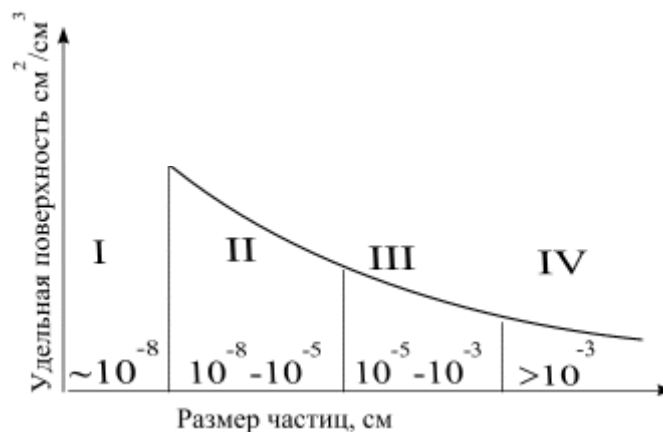
1) Растворами называют **однофазные гомогенные системы** двух или более веществ, свойства которых изменяются от точки к точке.

2) Растворы – это **термодинамические** устойчивые гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более веществ, которые образуются самопроизвольно и протекают с уменьшением энергии Гиббса или Гельмгольца.

3) Растворы – это **фаза переменного состава**.

Переменный состав фазы определяет условие того, что состав раствора (концентрация растворённого вещества) можно изменять в широком интервале, не меняя числа фаз, и понятие раствор остаётся в

Рис. 2.1. Зависимость удельной поверхности от размера частиц:
1 – рассеянные; 2 – коллоидные;
3 – микрогетерогенные; 4 – макрогетерогенные



силе. Вот почему растворами называют однофазные системы переменного состава.

Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями. От химических соединений растворы отличаются переменностью состава, а от вторых – однородностью.

2.1. Теории растворов

Развитие взглядов на теорию растворов связано с общим ходом развития естественнонаучных знаний. Начиная с середины XIX столетия и до середины XX столетия, были предложены три теории растворов: физическая, химическая и физико-химическая. В настоящее время существуют современные подходы и взгляды на образование растворов. Все они до сих пор имеют право на существование для объяснения свойств различных типов растворов, рис. 2.2.

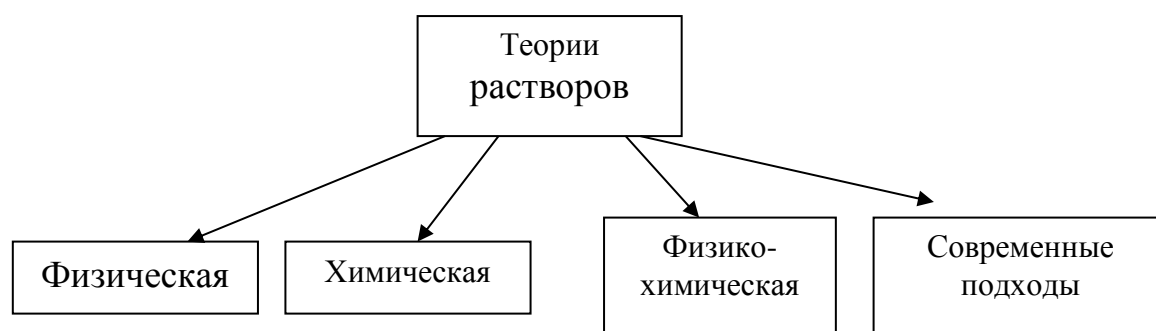
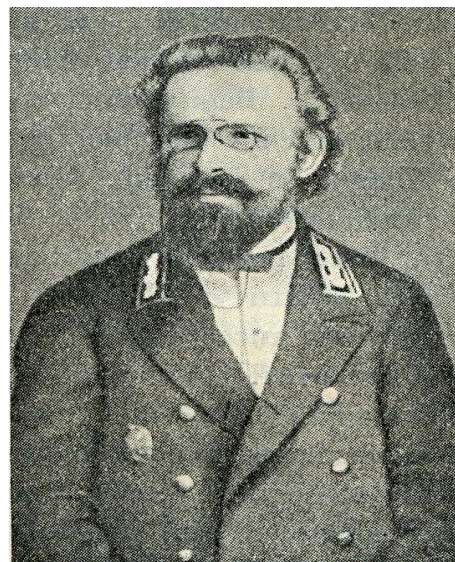


Рис. 2.2. Структура теорий растворов

Физическая теория растворов была предложена **В.Ф. Алексеевым** (рис. 2.3) во второй половине XIX века, становление которой проходило с 1870 по 1880 годы.

Дальнейшее научное развитие физической теории растворов развивались как результат обобщённых исследований в работах Я. Вант Гоффа, С. Аррениуса, В. Оствальда и др. С позиций физической теории растворы определялись как простые механические смеси, а раст-

Рис. 2.3. Владимир Фёдорович Алексеев (1852–1919) – российский физикохимик, горный инженер, специалист в области химии растворов и горючих ископаемых



воритель представлял собой инертное вещество. Физическая теория растворов базировалась на следующих допущениях.

1. Растворение представляли как чисто **физический** процесс, связанный с диффузией молекул растворяемого вещества в объём жидкого растворителя, с равномерным распределением их по всему объёму раствора.

2. Считалось, что **свойства растворов не зависят** от свойств растворённого вещества, а зависят только от его **концентрации** и **природы растворителя**. Допускалось, что молекулы растворённого вещества, в некотором приближении, не взаимодействуют с молекулами растворителя и друг с другом, а ведут себя подобно молекулам газа в идеальном состоянии, поэтому отсутствует тепловой эффект процесса растворения. Изменение энергии Гиббса в процессе растворения идёт только за счёт увеличения энтропии процесса смешения.

3. **Законы**, сформулированные для газов, находящихся в идеальном состоянии, **применимы** и для **разбавленных растворов**, поведение которых относят к поведению идеальных растворов. Это положение было подтверждено исследованиями Вант Гоффа (рис. 2.4), который в 1885 году на многих примерах экспериментально показал, что **идеальными** будут такие **растворы**, образование которых из



Рис. 2.4. Якоб Хендрик Вант Гофф, нидер. химик Jacobus Henricus (Henry) van't Hoff, 30.08.1852, Роттердам – 01.03.1911, Берлин, первый лауреат Нобелевской премии по химии 1901 года



Рис. 2.5. Аррениус Сванте Август, Arrhenius, 19.11.1859 – 02.10.1927, швед. физикохимик. За открытие теории электролитической диссоциации в 1903 году получил Нобелевскую премию по химии

компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии и в любых соотношениях, **не сопровождается изменением объёма и тепловым эффектом.**

Свойства растворов электролитов были объяснены на основе теории электролитической диссоциации, предложенной **Аррениусом** (рис. 2.5) в 1887 году. До него полагали, что диссоциация молекул солей электролитов, кислот, щелочей в воде на ионы происходит лишь под действием электрического тока, а не является самопроизвольным распадом молекул электролитов на ионы. **Разложение молекул электролитов на ионы** в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как вода, формамид и другие называется **электролитической диссоциацией.**

Для растворов электролитов при расчёте их свойств, по предложению Вант Гоффа, в классические законы идеальных растворов стали вводить в качестве поправки **изотонические коэффициенты**, которые учитывали изменение числа частиц в растворах в результате их диссоциации.

Физическая теория не описывала свойства растворов, при обра-

зовании которых выделяется или поглощается энергия в форме теплоты, не **объясняла поведение и свойства растворов электролитов**. Физическая теория растворов и теория электролитической диссоциации **не учитывала взаимодействие** молекул и ионов друг с другом и с молекулами растворителя. Физическая теория не **объясняла механизм процесса растворения** полярных веществ в воде, образование и свойства концентрированных растворов и др.

Химическая теория растворов была сформулирована Д.И. Менделеевым в период 1865–1887 гг. и развивалась его последователями. В 1905 году Д.И. Менделеев писал: «Всего четыре предмета, которые составили моё имя, периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциации и «Основы химии». Тут моё богатство. Оно не отнято у кого-нибудь, а произведено мною...».

Менделеев считал, что растворы образуются вследствие получения непрочных химических соединений молекул растворённого вещества с молекулами растворителя. Непрочные соединения имеют определённый химический состав, влияющий на свойства растворов. Это положение принципиально отличало химическую теорию от физической. Построение химической теории опиралось на экспериментальные исследования изменения плотности водных растворов серной кислоты и этилового спирта в зависимости от состава.

При анализе графического материала зависимостей первой производной плотности водно-спиртового раствора ($\partial\rho/\partial n_2$) по числу молей спирта (n_2), Менделеевым были отмечены **особые точки в форме переломов кривых** (рис. 2.6).

Эти переломы указывали на образование непрочных химических соединений, в которых содержится определённое количество молекул воды и спирта. На рис. 2.6 особые переломные точки имели следующий химический состав: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Спиртово-водные соединения были названы гидратами, при образовании которых **выделялась энергия в форме теплоты**,

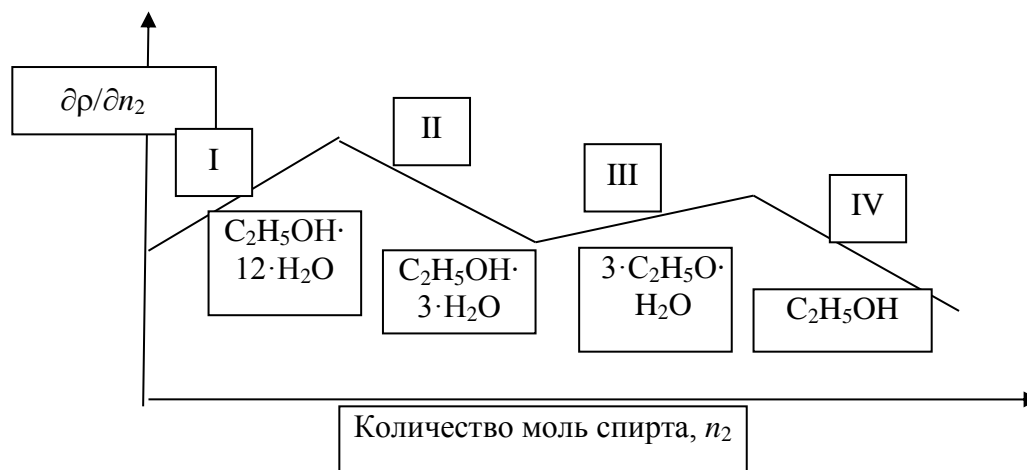


Рис. 2.6. Зависимость производной от плотности спиртового раствора по числу моль спирта и от состава водно-спиртового раствора

что являлось доказательством взаимодействия растворённого вещества с молекулами растворителя.

Менделеев Д.И. признавал роль физических процессов, участвующих в образовании растворов одних веществ в других. Он писал: «Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями...». Однако он резко критиковал физическую теорию, в том числе и теорию Аррениуса, в приложении к объяснению причин образования растворов, не учитывающих химических взаимодействий между растворённым веществом и растворителем.

В дальнейшем **Н.С. Курнаков** (рис. 2.7) подтвердил, что в процессе растворения одних веществ в других образуется спектр химических соединений переменного состава. Им было показано на примере водных растворов многих солей (сульфата меди, серной кислоты в воде и др.), что при растворении их в воде с повышением концентрации соли

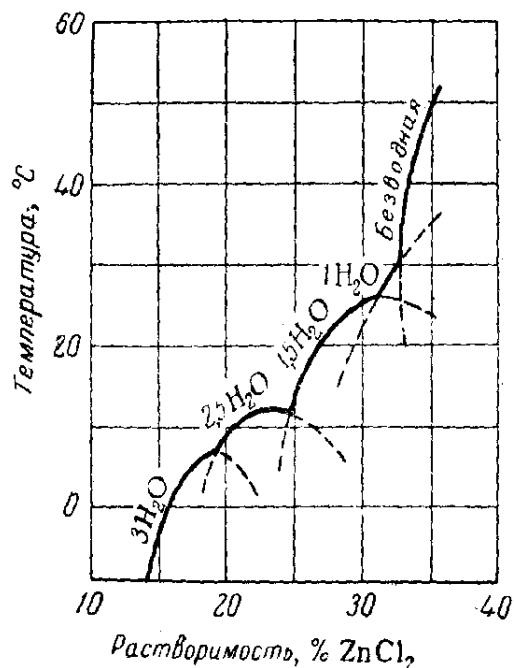


Рис. 2.7. Николай Семёнович Курнаков, 4.11.1860, Нолинск – 19.03.1941, Барвиха, выдающийся русский физикохимик

Рис. 2.8. Зависимость растворимости ZnCl_2 в воде и состав кристаллогидратов

могут создаваться полигидраты молекул соли с молекулами воды.

Если при изменении температуры гидрат твёрдой соли претерпевает превращение, то каждой точке перехода отвечает излом на кривой растворимости. Примером может служить кривая растворимости ZnCl_2 в воде, приведённая на рис. 2.8, для каждого участка указаны кристаллогидраты, находящиеся в равновесии с раствором. При температурах, лежащих выше или ниже точки перехода одного кристаллогидрата в другой, неустойчивый при данной температуре кристаллогидрат растворяется лучше, чем устойчивый. Это следует из второго начала термодинамики, согласно которому самопроизвольные изменения в системах идут в сторону от менее устойчивого состояния к более устойчивому. На рис. 2.8 области неустойчивых растворов показаны пунктиром. Химическая теория не учитывала механизм образования идеальных растворов, отклонения в свойствах реальных растворов от свойств идеальных растворов и другие свойства растворов.



Физико-химическая теория образования растворов развивалась **И.П. Каблуковым**, рис. 2.9. Он изучал явления сольватации. Им было найдено, что при образовании растворов большое значение играет природа веществ и, в образовании одних типов растворов преоб-



Рис. 2.9. Иван Алексеевич Каблуков, 21.08.1857, с. Прусы Московской губернии – 05.05.1942, Ташкент

ладают физические процессы, а другие растворы образуются с созданием соединений переменного состава.

Впоследствии выяснилось, что Аррениус и Вант Гофф, Оствальд и Д.И. Менделеев были каждый по-своему правы. Их взгляды на образование растворов дополняли друг друга.

Процесс образования растворов является сложным физико-химическим процессом, в котором проявляются как физические, так и химические взаимодействия.

Современные теории, объясняющие свойства растворов, основываются на модельных подходах и детальном, групповом, кинетическом (теория Френкеля), термодинамическом, кристаллохимическом, квантово-химическом описаниях процессов образования растворов. Современные квантово-химические расчёты свойств растворов, основанные на методах Хартри-Фока, позволяют связать состав, природу, структуру и тип взаимодействия частиц в растворе.

Развиваются формальные модельные методы расчёта свойств растворов на основе теории и критериев подобия, составляются эмпирические уравнения для решения различных практических задач. К таким критериям относят критерии Рейнольдса, Прандтля и др. Групповой метод основан на расчёте термодинамических свойств растворов по групповым составляющим. Этот метод позволяет определять коэффициенты активности, теплоты смешения и другие параметры.

Создание **единой теории растворов** наталкивается на значительные трудности, хотя исследования проводятся самыми современными методами квантовой механики, статистической термодинамики и физики, кристаллохимии, рентгеноструктурного анализа, оптическими методами, методами ЯМР.

Свойства растворов зависят от концентрации, **природы растворённого вещества и растворителя**, что отражается в величине сил **межмолекулярных взаимодействий** веществ в растворах. Эти взаи-

модействия могут иметь физическую природу (силы Ван дер Ваальса) и сложную физико-химическую природу: водородную и ионно-молекулярную связь, комплексы с переносом заряда и др.

2.2. Термодинамические условия образования растворов

Важнейшей особенностью процесса растворения является его самопроизвольность (СМ) и спонтанность. Достаточно простого соприкосновения растворяемого вещества с растворителем, чтобы через некоторое время образовалась однородная система – раствор. На основании объединённых 1-го и 2-го законов термодинамики можно судить о возможности самопроизвольного протекания процесса, поэтому величина $\Delta G_{\text{рас}} < 0$. Величина и знак $\Delta G_{\text{рас}}$ определяются энтропийным (статистическим, S) и энтальпийным (энергетическим, H) факторами: $\Delta G \leq \Delta H - T \cdot \Delta S$.

В уравнении знак $<$ определяет возможность СМ протекания процесса образования раствора. Знак $=$ определяет устойчивое равновесное состояние раствора (критерий Р. Клаузиуса). Знак $>$ определяет необходимость затраты работы или энергии извне для протекания несамопроизвольного процесса. Растворение одного вещества в другом (NaCl , нитратов, оснований, кислот и других веществ в воде) может протекать самопроизвольно и не требовать подвода энергии извне. Этот процесс отражен критерием $\Delta G_{p, T} \leq 0$. Однако, растворение некоторых солей (глауберовой соли в воде, CaCl_2 в снегу, при этом снег тает при $T = -12^\circ\text{C}$ и др.) являются эндотермическим процессом и протекают только с поглощением тепла извне ($\Delta G_T > 0$ и $\Delta S_T < 0$).

Система называется равновесной, если при постоянстве параметров (p , T) к равновесному состоянию можно подойти, как минимум, с двух сторон. Например, можно соляную кислоту приливать к воде и получить раствор соляной кислоты в воде и, наоборот, можно воду приливать к соляной кислоте и получить тот же раствор.

Условия равновесия в термодинамических устойчивых системах определяются равенством изменения энергии Гиббса или Гельмгольца нулю: $\Delta G_{T, p} = 0$, $\Delta A_{V, p} = 0$. Истинные растворы обладают минимальной величиной ΔA_T или ΔG_T , следовательно, они термодинамически устойчивы. Если к состоянию равновесия можно подойти только с одной стороны, то такая система называется **лабильной** (неустойчивой).

Раствор получают при смешивании, как минимум, двух различных по природе веществ (А и В) в количестве n_A и n_B моль. Если эти вещества взаимно нерастворимы при фиксированных значениях p и T , то при смешении они образуют гетерогенную (механическую) смесь (m – mixture). Изменение энергии Гиббса такой смеси будет меняться линейно с изменением состава (на рис. 2.10 прямая линия $G_{m, A} - G_{m, B}$) гетерогенной смеси и может быть представлена уравнением:

$$\Delta G_m = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot \Delta G_{m, A} + \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot \Delta G_{m, B}. \quad (2.1)$$

Если компоненты А и В **образуют раствор** (solution), то линия, описывающая изменение энергии Гиббса процесса образования раствора, должна быть расположена ниже прямой $G_{m, A} - G_{m, B}$. **Раствор** имеет более **устойчивое состояние**, чем гетерогенная смесь, а значит $G_{m, sol} < G_{m, het}$ (рис. 2.10). Образование раствора из компонентов протекает самопроизвольно в системе с уменьшением (убылью) энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) под влиянием двух внешних факторов: p и T , рис. 2.11.

Раствор является менее упорядоченной системой, чем растворитель (А) и растворённое вещество (В) в отдельности. Растворение твёрдых тел и жидкостей приводит к значительному росту энтропии ($\Delta S \uparrow$, $\Delta S > 0$). Чем выше **концентрация растворённого вещества** (В) в жидком веществе (А), тем **выше хаос** в системе. Из анализа зависимости изменения энергии Гиббса (рис. 2.11) можно отметить, что раст-

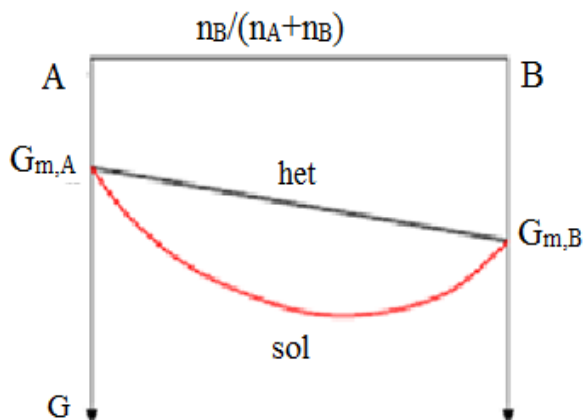


Рис. 2.10. Зависимости изменения энергии Гиббса для бинарной гетерогенной смеси и раствора

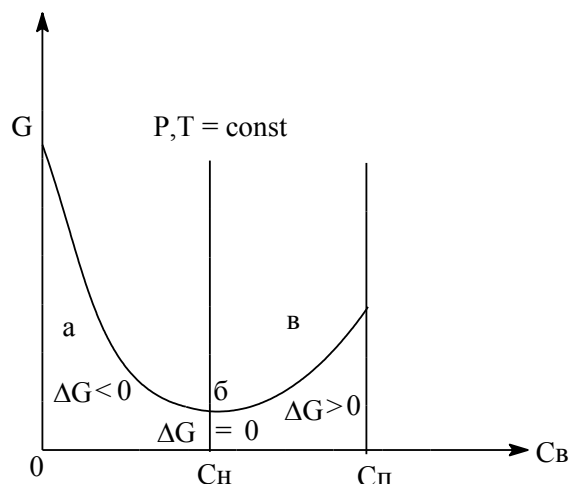


Рис. 2.11. Изменение энергии Гиббса при протекании процесса растворения вещества В в жидкости от концентрации C_B (C_H – концентрация при которой раствор становится насыщенный, $C_П$ – перенасыщенный):
кривая ab – СМП; кривая $бв$ – НСМП;
 $б$ – равновесное состояние раствора

ворение вещества (В) в жидкости (А) проявляет следующие особенности. Вначале процесс растворения проходит самопроизвольно с уменьшением изменения энергии Гиббса, что отражается участком (ab) и критерием $\Delta G < 0$. При этих условиях создается ненасыщенный раствор вещества (В) в жидкости (А).

В точке ($б$) образуется истинный, но уже насыщенный раствор вещества (В) в (А) с критерием $\Delta G = 0$. Правее точки ($б$) раствор может образоваться за счёт несамопроизвольного проводимого процесса с критерием $\Delta G > 0$.

Уменьшение энергии Гиббса в процессе образования раствора может быть обусловлено и **энтальпийным вкладом** (ΔH). Процесс растворения веществ в жидкостях обычно сопровождается значительным выделением тепла. Например, растворение концентрированной серной кислоты в воде – экзотермический процесс, величина $\Delta H < 0$. Прирост энтальпии в изобарно-изотермических условиях равен количеству теплоты, перешедшей к системе. Если энергия в фор-

ме теплоты выделяется при растворении, то изменение энтальпии меньше нуля и составляющая ΔH в уравнении уменьшается, что влияет на уменьшение энергии Гиббса при растворении. Реже процесс растворения является **эндотермичным**. Например, растворение нитрата аммония в воде. Но и в этом случае энтропийный фактор превышает энтальпийный и величина ΔG всё равно меньше нуля.

Для процессов **растворение газов в жидкостях** наблюдается **уменьшение энтропии** из-за того, что больший объём газа, находящийся в хаотичном движении молекул, переходит в меньший объём жидкости с образованием более упорядоченного состояния. Процесс растворения газов, как правило, экзотермический и величина (ΔH) превышает энтропийный фактор, вследствие чего изменение энергии Гиббса при растворении газа в жидкости меньше нуля.

Итак, **термодинамическим условием образования** истинных растворов в фазово-открытых системах проходит термодинамически необратимо и производная от изменения энергии Гиббса по времени (τ) меньше нуля, а производная от изменения энтропии выше нуля (рис. 2.12).

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial \tau} \right)_{x_i} < 0; \quad \left(\frac{\partial \Delta S_T}{\partial \tau} \right)_{x_i} > 0. \quad (2.2)$$

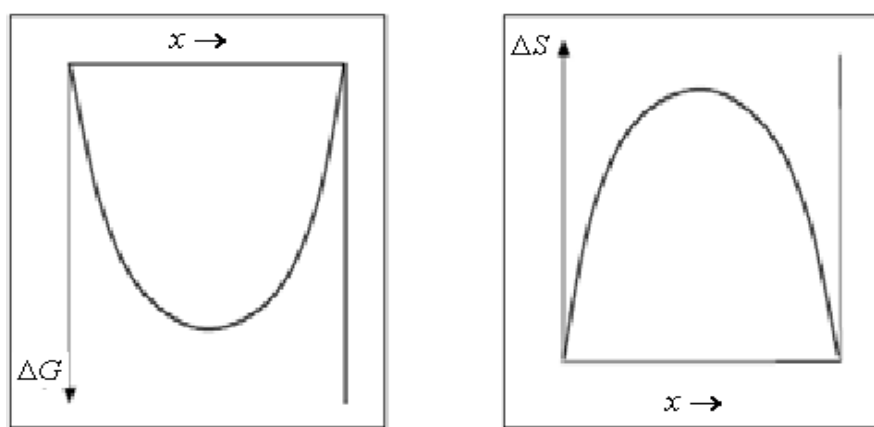


Рис. 2.12. Зависимости изменения энергии Гиббса и энтропии в процессе растворения от концентрации растворённого вещества

2.3. Особенности строения жидкостей, понятие об ассоциации

Каждое индивидуальное вещество в жидком состоянии имеет определенную **псевдокристаллическую** структуру в **ближнем порядке** за счёт проявления сил ММВ между молекулами, атомами или ионами. В отличие от твёрдых тел, в жидкостях межмолекулярные взаимодействия в дальнем порядке не проявляются, упорядоченность существует лишь на малых расстояниях. Отсюда и название – ближний порядок. Термин «**структура жидкости**» весьма распространён. Для исследования **структуры жидкостей** используют инструментальные методы, включая спектральные: ИК, ЯМР, рассеивание света различных длин волн, методы рентгеноструктурного анализа, магнитные, электрические и расчётные (квантово-химические, термодинамические, методы статистической термодинамики и др).

В отличие от кристаллической структуры твёрдого тела, под **структурой жидкости** следует понимать среднестатистическую закономерность межмолекулярных расстояний и ориентаций. Благодаря конечному размеру молекул в любой жидкости проявляется **ближний порядок** во взаимном расположении частиц и отсутствие дальнего порядка. Последнее означает, что порядок в одном месте из-за наличия теплового и броуновского движений, а также флуктуаций никак не действует на порядок в другом.

Процесс объединения однотипных молекул в группы по И.А. Каблукову называется ассоциацией.

Ассоциация (от лат. *assocciare* – соединять) – объединение одинаковых молекул или ионов в более сложные структуры, не вызывающие изменения химической природы вещества (рис. 2.13). **Ассоциация** молекул обуславливается действием межмолекулярных сил. Ассоциаты существуют не постоянно. В растворах низкомолекулярных веществ ассоциаты непрерывно разрушаются и вновь образуются.

Средний период жизни ассоциатов в растворах очень мал и сос-

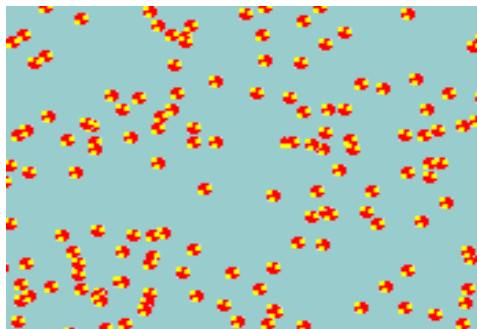


Рис. 2.13. Схема представления ассоциатов в жидкостях

тавляет около 1–10 секунд. В растворах высокомолекулярных веществ средний период жизни ассоциатов значительно больше, так как для того, чтобы громоздкие макромолекулы оторвались друг от друга, требуется гораздо больше времени. Однако среднестатистическая структура жидкости в ближнем порядке за счёт сил ММВ сохраняется. Ассоциировать могут ионы и молекулы. Образование ионных ассоциатов основано на проявлении электростатических сил. При объединении **однотипных молекул** в группы можно выделить два предельных случая ассоциативного поведения компонентов за счёт сил Ван дер Ваальса и создания специфических взаимодействий.

При ассоциации часто проявляются специфические взаимодействия, связанные с особым поведением органических соединений, таких как поляризуемость, донорно-акцепторные связи, перенос заряда, изменение конформации соединений под влиянием электронных, структурных факторов и др. В полярных жидкостях, содержащих функциональные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CHO}$ и др.) ассоциаты создаются, преимущественно, за счёт энергии водородных связей.

Молекулы органических веществ с функциональными группами имеют дифильное строение. Их схематично изображают в виде полярной (лиофильной) части O , в которой сосредоточен дипольный момент (μ) и неполярной (лиофобной) углеводородной части молекулы, в которой дипольный момент отсутствует или близок к нулю для радикалов линейной формы или плоского кольца (рис. 2.14).

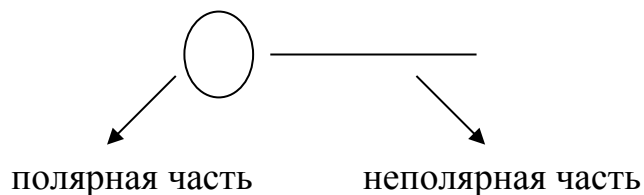


Рис. 2.14. Схема дипольного строения полярных молекул

Длинные молекулы углеводородов (УВ) парафинового ряда имеют зигзагообразную форму. Молекулы УВ могут принимать различные структурные конформации: алканы в виде гош-структур, циклогексаны в форме ванны и кресла, циклопентаны – в форме конверта. Смещения валентных углов в структурных конформациях молекул приводит к возникновению наведённого дипольного момента ($\tilde{\mu}$). Суммарная величина дипольного момента полярных молекул складывается из значений постоянного и наведённого дипольных моментов: $\bar{\mu} = \bar{\mu} + \tilde{\mu}$.

Ассоциаты создаются в объёме и в поверхностном слое индивидуальных жидкостей. Ассоциация влияет на свойства жидкостей, вызывает увеличение теплоты испарения, вязкости, уменьшение летучести и др. Прочность и структуры ассоциатов зависят от химического состава, природы веществ, строения молекул жидкости, температуры, типа и величины сил ММВ. **Ассоциативное поведение жидкостей, включая и УВ системы, является общепринятым фактом.**

С повышением температуры степень ассоциации жидкостей уменьшается. По данным рентгеноструктурного анализа, средняя степень ассоциации жидкости при температуре кипения мало отличается от единицы. С повышением температуры растёт кинетическая энергия молекул в жидкости и энергия их теплового движения. Эти энергии действуют против сил ММВ и нарушают псевдокристаллическую решётку жидкостей в ближнем порядке.

При температуре ниже температуры кипения чистой жидкости однородные молекулы могут объединяться в группы из двух, трёх, четырёх молекул, создавая плоские структуры (рис. 2.15)

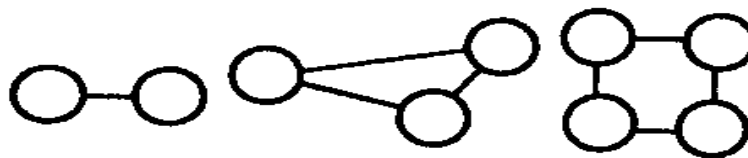


Рис. 2.15. Примеры ассоциатов плоских структур

При объединении 4-х и более молекул формирование плоской структуры с позиций термодинамики не выгодно из-за напряжения валентных углов. Так как площадь сферы меньше площади куба, то работает принцип минимума свободной энергии и энергетически выгодной структурой является объёмная форма (правило Ж. Плато), рис. 2.16. С понижением температуры число молекул в ассоциате возрастает. Структура жидкостей в какой-то степени приближается к структуре, которая формируется при замерзании жидкости и переходе её в твёрдое состояние.

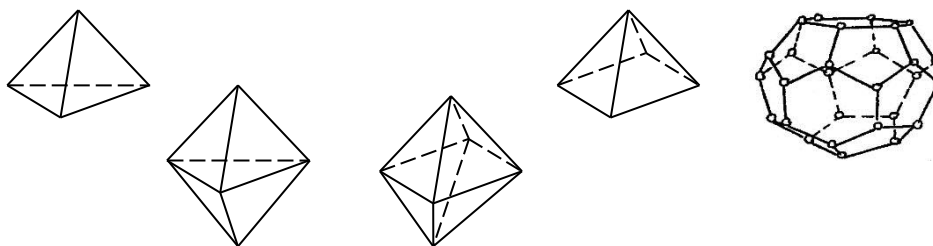
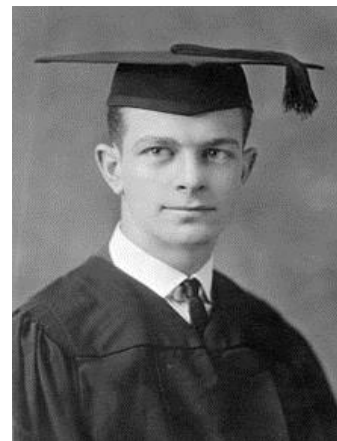


Рис. 2.16. Структуры полиэдров чистых веществ в форме тетраэдра, тригональной бипирамиды, октаэдра, квадратной пирамиды, гексаэдра

Например, н-гексадекан при 20 °С образует ассоциат из 3-х молекул, а при температуре –50 °С способен составлять агломерат из 31 молекулы.

Упорядоченность в пространственные элементарные группы, согласно предложению Л. Полинга (рис. 2.17), определяется как **полиэдр** (poly – много, edre – грань) – многогранник, который может относиться и к правильным, и неправильным полиэдрам. Число атомов, входящих в полиэдр, называется координационным числом (к.ч.). В ближнем порядке полиэдрическое строение для жидкого бензола впервые установил П. Дебай (Перер, 1884–1966, нидер., Нобе

Рис. 2.17. Лайнус Карл Полинг, Linus Carl Pauling, 28.02.1901, Портленд, Орегон – 19.08.1994, Калифорния – амер. химик, кристаллограф, лауреат Нобелевской премии по химии 1954 года



левская премия 1936 г.) в 1915 году. Английские исследователи Дж. Бернал (Джон Десмонд Бернал) и Р. Фаулер (Ральф Говард Фаулер) в 1932 г. методом рентгеноструктурного анализа установили молекулярную структуру воды и отметили принципиальную роль водородных связей, приводящих к квазикристаллической структуре. Структура воды состояла преимущественно из тетраэдров и повторяла структуру льда.

Упорядоченное расположение молекул в ближнем порядке в элементарном объёме жидкости также наблюдал В.И. Данилов в 1935 г. на основе данных рентгеновского анализа.

Ассоциировать могут и **полиэдры**, образуя ансамбли полиэдров через связи между вершинами, ребрами, гранями, как показано на рис. 2.18.

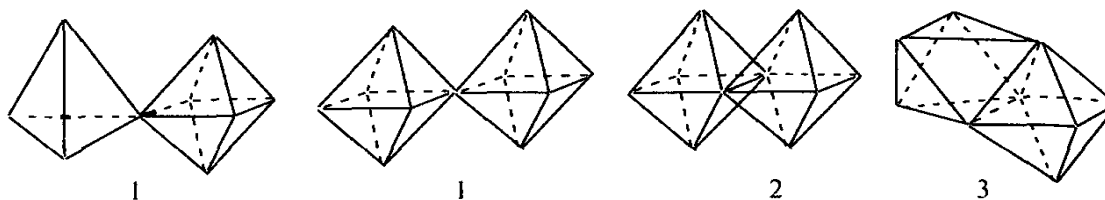


Рис. 2.18. Типы связей полиэдров в ансамблях:
1 – вершинами; 2 – ребрами; 3 – гранями

При понижении температуры ансамбли полиэдров могут упаковываться в элементарные ячейки, создавая кристаллическую структуру твёрдого тела или, при хаотичной упаковке ансамблей полиэдров, создавать аморфную структуру. В зависимости от температуры меняется число молекул в ассоциате и, следовательно, структура полиэдров.

2.4. Полиэдрическое строение жидких растворов, понятие о сольватации

Разные жидкости отличаются друг от друга размерами молекул и характером межмолекулярных взаимодействий (ММВ). При образовании растворов, характер сил ММВ между молекулами растворённого вещества и растворителем меняется, в результате чего у раствора появляется новая упорядоченная структура, отличная от той, что была у чистого растворителя, с иным расположением частиц. Эта структура зависит от состава раствора и является специфичной для каждого конкретного раствора. **Упорядоченность** в пространственные элементарные группы **в растворах** также наблюдается в форме **полиэдров**. В этом случае частица растворённого вещества располагается внутри полиэдра, рис. 2.19. Полиэдры в растворах составлены из центральной частицы (молекула, атом, ион) и окружения из атомов или молекул растворителя, которые называют **лигандами**. В растворах вокруг молекул и ионов образуется оболочка, так называемая «шуба» из молекул растворителя.

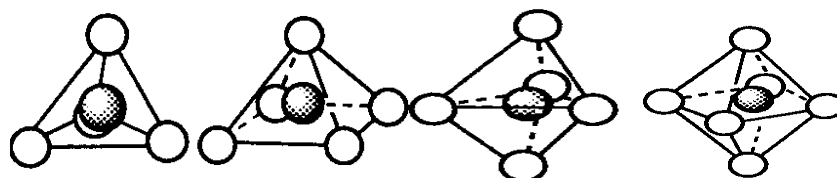


Рис. 2.19. Структуры полиэдров в растворах

В растворах полиэдры могут принимать формы тетраэдров, пирамид (к.ч. = 5), октаэдров (к.ч. = 6) и др. Свойства растворов зависят от многих факторов: структуры полиэдров, природы растворителя и растворяемого вещества, внешних условий, степени чистоты веществ, природы и величины сил ММВ.

Полиэдрическое строение растворов связано с понятием **сольватации**. Сольваты создаются в водных растворах (процесс гидратации) или неводных жидких растворах неэлектролитов и электролитов.

Сольватацией называют взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворяемого вещества с образованием структур в форме полиэдров. Под сольватацией понимается выстраивание молекул растворителя вокруг молекул растворённого вещества вследствие действия межмолекулярных сил.

Сольватами называют элементарные пространственные группы **разнородных по химической природе и строению веществ**. При растворении сильного электролита в воде происходит ориентация молекул воды относительно иона соответствующего заряда (рис. 2.20). С другой стороны, молекулы воды стремятся сохранить свою структуру. Например, при растворении NaCl в воде ионы Na^+ и Cl^- участвуют в образовании полиэдрических структур и, с учётом строения полиэдров (рис. 2.20), схема процесса растворения запишется: $\text{NaCl} + 9 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \{\text{Na}^+ [\text{H}_2\text{O}]_4\} + \{\text{Cl}^- [\text{H}_2\text{O}]_5\}$.

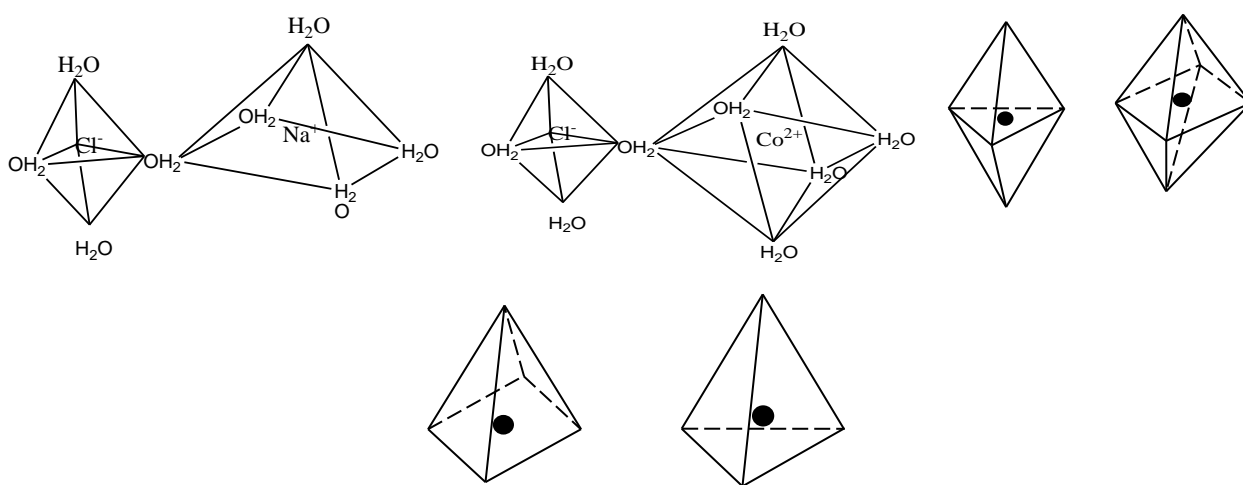


Рис. 2.20. Виды структур полиэдров в растворах

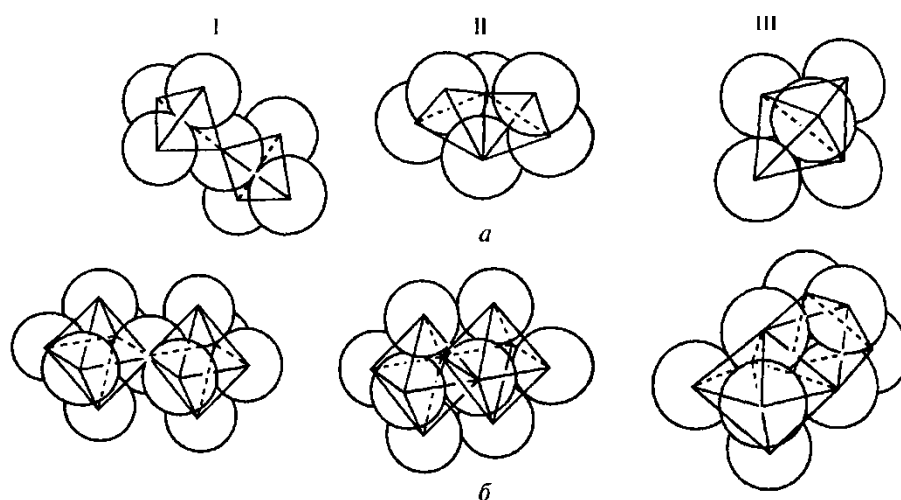
В результате этого взаимного стремления образуются акваионы, удерживающие определённое число молекул воды. То есть имеем ион, окружённый гидратной оболочкой.

2.4.1. Первичные и вторичные сольватные оболочки

Различают **ближнюю и дальнюю сольватацию**, то есть вокруг молекул (частиц) растворённого вещества образуется первичная и вторичная сольватные оболочки.

Молекулы растворителя, входящие в первичные сольватные оболочки, движутся вместе с молекулами растворённого вещества (рис. 2.21). Число молекул растворителя, находящихся в первичной сольватной оболочке, называется координационным числом сольватации (к.ч.с.). Оно зависит от природы растворителя и природы растворённого вещества. Например, катион натрия может располагаться в тетраэдре, а может и в октаэдре. Поэтому растворимость NaCl в воде практически не зависит от температуры (незначительно падает). Растворимость CaCO_3 максимальна при 0 °С, с ростом температуры она уменьшается. Молекулы растворителя первой сольватной оболочки удерживаются вокруг иона за счёт сильных электростатических полей, развиваемых ионом. В зависимости от концентрации раствора, в **первую сферу** могут составлять от 4 до 12 молекул растворителя, рис. 2.21.

В зависимости от природы растворителя и растворённого вещества, концентрации раствора, степени чистоты веществ, природы и

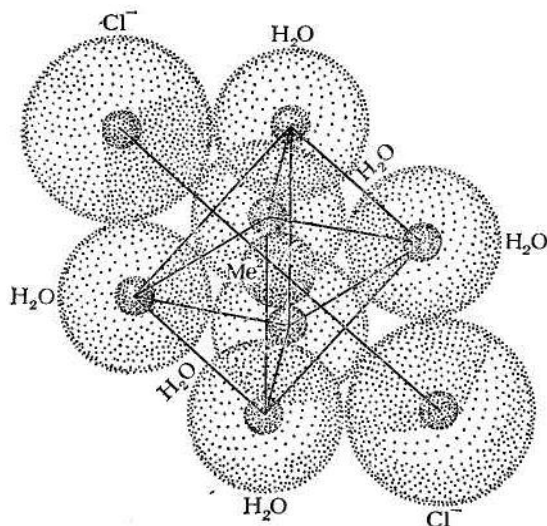


ве-

Рис. 2.21. Схемы полиэдров растворов с первичными сольватными

оболочками

Рис. 2.22. Структура первой гидратной оболочки металла в концентрированном водном растворе MeCl_2



личины сил ММВ, температуры, давления, наличия видов ассоциатов, форм полиэдров и других составляющих сольватированные частицы имеют различные структуры (рис. 2.21–2.22).

В состав **вторичной сольватной оболочки** могут входить до 100 и более молекул растворителя.

Молекулы растворителя, входящие в состав вторичных сольватных оболочек, находятся на значительно больших расстояниях от молекул (ионов) растворённого вещества, чем молекулы растворителя первичных сольватных оболочек.

Однако и они влияют на процессы, протекающие в растворе, за счёт взаимодействия с молекулами растворителя из первичной сольватной оболочки.

2.4.2. Понятия о положительной и отрицательной сольватации

При **повышении концентрации** растворов всё большее количество молекул растворителя вовлекается в процесс построения сольватных оболочек. Существует такая концентрация раствора, которая определяет понятие «**границы полной сольватации**». То есть при дальнейшем повышении концентрации растворённого вещества начинается «конкурентная борьба» между молекулами растворённого вещества за молекулы растворителя, которые вошли в сольватные

оболочки и которые не вошли. Последние находятся в объёме раствора в виде ассоциатов растворителя (рис. 2.23).

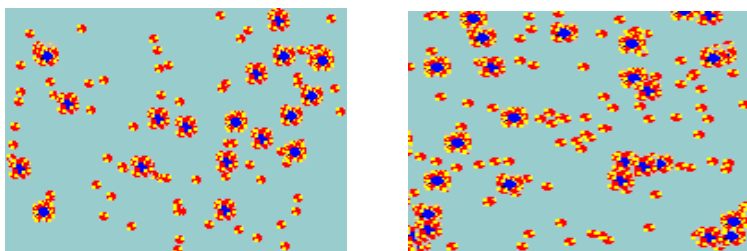


Рис. 2.23. Схемы полиэдров растворов в виде ассоциатов растворителя и сольватных структур

В системе идёт непрерывный обмен между молекулами, которые входят в состав сольватных оболочек, и свободными полиэдрами растворителя. Для описания стабильности сольватов О.Я. Самойловым введены понятия **кинетической** и **термодинамической устойчивости**.

Чтобы молекуле перейти **из сольватной оболочки в раствор**, она должна **преодолеть энергетический барьер**. Чем больше время жизни молекулы растворителя в сольватной оболочке, тем выше её **кинетическая устойчивость**.

Обозначим через τ_i время жизни молекулы в сольватной оболочке (ион–H₂O), которое зависит от энергии активации процесса обмена (E_i) между молекулами растворителя. А через $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ – время жизни молекулы в ассоциате воды (H₂O–H₂O) в объёме, зависящее от энергии активации процесса самодиффузии (E). Время жизни молекул в различных структурах различно. Величины (E_i) и (E) связаны между собой приближенным соотношением:

$$\Delta E_i = E_i - E \quad \text{и} \quad \tau_i / \tau_{\text{H}_2\text{O}} \cong \exp(\Delta E_i / RT). \quad (2.3)$$

Если $\Delta E_i > 0$, то $\tau_i / \tau_{\text{H}_2\text{O}} > 1$ и обмен ближайших к иону молекул воды происходит реже (медленнее), чем обмен между молекулами, входящими в ассоциаты чистой воды в объёме. В этом случае **энергия активации** процесса сольватации будет считаться **положительной** и процесс растворения (**гидратации**) называться также **положительным**. Положительная гидратация обнаружена для ионов Li⁺, Mg⁺⁺, F[–], Al³⁺. При этом структура воды упрочняется. Соответствен-

но, у таких растворов повышается вязкость. Добавление электролита к воде, в зависимости от его природы, может по-разному влиять на структуру воды, ослабляя её или упрочняя.

Если $\Delta E_i < 0$, то $\tau_i/\tau_{\text{H}_2\text{O}} < 1$, то обмен ближайших к иону молекул воды происходит чаще (быстрее), чем обмен между молекулами в чистой воде. **Энергия активации** процесса сольватации будет считаться **отрицательной**, и процесс растворения описывается **отрицательной гидратацией**. При отрицательной гидратации структура воды ослабевается и вязкость у таких растворов уменьшается.

Границе между положительной и отрицательной гидратацией отвечает условие: $\Delta E_i = 0$, при котором $\tau_i/\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. С повышением температуры положительная гидратация переходит в отрицательную сольватацию. Величина ΔE_i зависит от радиуса иона и строения его электронной оболочки. Для иона лития (Li^+) величина $\Delta E_i = 1,7$ кДж/моль, а для иона цезия (Cs^+) величина $\Delta E_i = -1,4$ кДж/моль, то есть маленький, плотно построенный ион лития удерживает молекулы воды прочнее, чем имеющий тот же заряд, но большой по размеру «диффузный» ион цезия.

По мере **повышения температуры** в растворе энергия взаимодействия между молекулами воды уменьшается, как и **кинетическая устойчивость**. Жидкости – слабосжимаемые системы, поэтому повышение давления незначительно влияет на кинетическую устойчивость сольватов. Однако, с повышением давления при $T = \text{const}$, уменьшается броуновское движение частиц в жидкости и время жизни молекул воды в сольватных оболочках (τ_i) незначительно увеличивается. Изменение параметра давления также может приводить к смене знака процесса сольватации.

Значения температуры и давления, при которых происходит смена знака гидратации, называются **предельными**. Благодаря обращению сольватных оболочек нарушается структура жидкой воды, про-

исходит её сжатие. Это явление называется **электрострикция**. Термодинамическая устойчивость образующихся сольватов в растворе определяется по знаку изменения энергии Гиббса при сольватации:

$$(\Delta_{\text{solv}}G) = (\Delta_{\text{solv}}H) - T(\Delta_{\text{solv}}S). \quad (2.4)$$

Отрицательная величина энергии Гиббса указывает на устойчивость сольватной (гидратной) оболочки. Процесс образования сольватов в растворе в большинстве случаев экзотермический. Отрицательное значение $\Delta_{\text{solv}}G$ определяется отрицательными значениями $\Delta_{\text{solv}}H$ сольватации и положительными $\Delta_{\text{solv}}S$.

2.5. Понятия о флуктуациях

Под **флуктуацией** (от лат. fluctuation – колебание) понимается мгновенное повышение (локальное увеличение) числа частиц в единице объёма, приводящее к отклонению от средних величин в жидкостях и газах. Эти отклонения от средних происходят в малом объёме системы или в течение очень малых промежутков времени. В локальном объёме также возможны флуктуации энергии, которые проявляются в форме тепловых процессов.

По **физической природе**, механизму создания флуктуации для чистых жидкостей и растворов можно выделить флуктуации плотности, ориентации и концентрации.

Флуктуации плотности возникают вследствие повышения числа частиц в некотором элементарном объёме, в котором плотность вещества больше, чем в макроскопическом объёме, рис. 2.23. Флуктуации плотности – самопроизвольное образование локально уплотнённого большого числа частиц, размер которых изменяется от 1 до 100 мкм, что соответствует размерам коллоидных частиц. Флуктуации в воздухе могут создаваться молекулами азота и кислорода. Флуктуации плотности в жидкостях и газах можно обнаружить по их опалесценции (помутнению) в отражённом пучке света. Флуктуации могут

иметь размер, соизмеримый с длиной волны видимой (голубой) части спектра. Эти волны рассеиваются в отражённом пучке света, проходящего через газ или жидкость на флуктуациях. Это явление придаёт голубую окраску небу, воде, керосину в отражённом пучке света (рис. 2.24).



Рис. 2.24. Примеры рассеивания света на мелких неоднородностях среды

На самом деле небо рассеивает на флуктуациях лучи всех видимых цветов, но степень рассеивания обратно пропорциональна длине волны в 4-й степени, то есть в видимом диапазоне максимальна для фиолетовых, синих и голубых лучей. Для глаза такая смесь кажется голубой (рис. 2.24 слева). А в проходящем через них пучке света могут иметь жёлтую или красную окраску (рис. 2.24 справа).

Флуктуации плотности связаны с изотермической сжимаемостью вещества в газообразном или жидком состоянии, и её можно рассчитать в форме среднего квадрата флуктуации плотности $\overline{(\Delta\rho)^2}$:

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{k \cdot T \cdot \rho^2}{V_{\text{уд}}} \cdot \beta, \quad (2.5)$$

где ρ – плотность; $V_{\text{уд}}$ – удельный объём; β – изотермическая сжимаемость.

Флуктуации плотности особенно сильно проявляются в области критических температур растворения в системе ограниченно растворимых жидкостей.

Флуктуации ориентации появляются в жидкостях, молекулы которых имеют плоское строение или в общем случае **анизодиасимметричны**. **Анизотропия** (от греч. *anisos* – неравный, *tropos* – направление) – зависимость свойств физических объектов от направления их измерения. Анизотропия – неодинаковость измеренных свойств по различным направлениям внутри этой среды. Анизотропия свойств проявляется при измерении пористости и проницаемости у образцов керна, электропроводности у кристаллов и др. Под воздействием теплового движения и полей определённой симметрии такие молекулы способны создавать пространственные группы определённой ориентации в макрообъёме.

Флуктуации ориентации вызывают дополнительное рассеивание света и повышают интенсивность опалесценции жидкости. Следовательно, интенсивность рассеянного света жидкостью будет складываться из интенсивности рассеивания (I) на флуктуациях плотности и ориентации:

$$I = I_{\text{пл}} + I_{\text{ор}}. \quad (2.6)$$

Флуктуации **концентрации** возникают в элементарном объёме, когда концентрация молекул вещества в течение заданного времени превышает среднюю концентрацию этого вещества в растворе (см. рис. 2.23). Флуктуации концентрации возникают в растворе вследствие случайного повышения числа молекул в элементарном объёме из-за теплового и броуновского движения молекул.

Флуктуацию концентрации можно экспериментально заметить вблизи критической температуры растворения в системах типа вода–анилин, вода–триэтиламин, имеющих верхнюю или нижнюю критическую температуру растворения.

2.6. Способы выражения состава растворов

Одной из важнейших характеристик растворов является его со-

став. Состав описывается понятием **концентрации**. Концентрация – величина, определяющая относительное содержание данного компонента в многокомпонентной системе.

Концентрация может быть выражена через размерные величины: молярность, моляльность, массовое содержание либо через безразмерные относительные величины: массовые, объемные или мольные доли (табл. 2.1).

Рассчитывать состав раствора можно по количеству растворённого вещества или по количеству растворителя. Необходимо четко различать понятия раствор и растворитель: объем раствора ($V_{\text{р-ра}}$) – это объём растворителя со всеми растворёнными в нём веществами, а масса растворителя ($g_{\text{р-ля}}$) – это масса чистого растворителя. Свойства растворителя обозначают индексом 1, а растворённого вещества – 2. Обычно молярные массы растворителя и растворённого вещества используют в размерности г/моль, плотность раствора ρ – г/см³. Для

Таблица 2.1

Выражение состава растворов

Выражение концентрации		Определение	Обозначение
Размерные величины	Молярность – c , моль/л	Число молей растворённого вещества в 1 л раствора	$c_i = n_i / V_{\text{р-ра}}$
	Моляльность – m , моль/кг	Число молей растворённого вещества в 1 кг растворителя	$m_i = n_i / g_{\text{р-ля}}$
	Массовое содержание, %	Число граммов растворённого вещества в 100 граммах раствора	$\omega\% = g_2 / 100_{\text{р-ра}}$
Безразмерные величины	Массовая доля и проц. содер., %	Отношение массы i -го компонента (g_i) к общей массе системы	$\omega_i = g_i / \Sigma g_i$ $\omega\% = \omega_i \cdot 100$
	Мольная доля – x_i	Отношение числа молей i -го компонента (n_i) к общему числу молей всех компонен-	$x_i = n_i / \Sigma n_i$ $x\% = x_i \cdot 100$

		тов системы	
--	--	-------------	--

водных растворов (концентрация воды в воде) $1000 / M_{\text{р-ля}} = 1000/18 = 55,51$ моль/л. Для двухкомпонентных растворов соотношения между составами, выраженными различными способами, приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Формулы пересчета составов для двухкомпонентных систем

$c = f(m) \rightarrow c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot m}{1000 + m \cdot M_2}$	$c = f(\omega\%) \rightarrow c = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega\%}{M_2}$
$m = f(c) \rightarrow m = \frac{1000 \cdot c}{1000 \cdot \rho - c \cdot M_2}$	$m = f(\omega\%) \rightarrow m = \frac{1000 \cdot \omega\%}{M_2 \cdot (100 - \omega\%)}$
$x = f(m) \rightarrow x = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_1}}$	$x = f(\omega\%) \rightarrow x = \frac{1}{1 + \frac{(100 - \omega\%) \cdot M_2}{\omega\% \cdot M_1}}$

Пример. Выразите концентрацию 20 %-ного раствора серной кислоты плотностью $1,145 \text{ кг/м}^3$ при 15°C в виде молярной и моляльной концентраций, а также в мольных долях.

Решение. При расчётах концентрации свойства растворителя (1) и растворённого вещества (2) различают нижними индексами.

Расчёт молярности:

$$c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot g}{M_2 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1,145 \cdot 20}{98 \cdot 100} = 2,337, \text{ моль/л.}$$

Расчёт моляльности:

$$m = \frac{1000 \cdot m_2}{M_2 \cdot (100 - m_2)} = \frac{1000 \cdot 20}{98 \cdot (100 - 20)} = 2,55, \text{ моль/1000 г. рас-ля.}$$

Расчёт концентрации в мольных долях:

$$x_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2} + \frac{100 - g}{M_1}} = \frac{\frac{20}{98}}{\frac{20}{98} + \frac{100 - 20}{18}} = 0,044.$$

Пример. Плотность водного 10%-ного по массе раствора Na_2CO_3 равна $1,102 \text{ кг/м}^3$. Определите молярную и моляльную концентрацию соли и ее содержание в мольных процентах.

Решение. Молярная масса соли $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106,0 \text{ г/моль}$, плотность раствора:

$$\rho = 1,102 \text{ кг/м}^3 = 1,102 \text{ г/см}^3.$$

Молярная концентрация (см. табл. 2.2):

$$c = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega_{\%}}{M_2} = \frac{10 \cdot 1,102 \cdot 10}{106} = 1,040\% \text{ моль/л.}$$

Моляльная концентрация (см. табл. 2.2):

$$m = \frac{1000 \cdot \omega_{\%}}{M_2 \cdot (100 - \omega_{\%})} = \frac{1000 \cdot 10}{106,0 \cdot (100 - 10)} = 1,040 \text{ моль/1000 г раст-ля.}$$

Мольные проценты (см. табл. 2.2), мольный % Na_2CO_3 :

$$x_2 = \frac{1}{1 + \frac{(100 - \omega_{\%})}{\omega_{\%}} \cdot \frac{M_2}{M_1}} = \frac{100}{1 + \frac{100 - 10}{10} \cdot \frac{106,0}{18}} = 1,85.$$

Пример. Сколько граммов железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и воды необходимо для приготовления 500 г раствора, в котором содержание безводной соли должно быть 7 массовых %?

Решение. В 500 г раствора должно содержаться $500 \cdot 0,07 = 35 \text{ г FeSO}_4$.

Молярная масса $M_{\text{FeSO}_4} = 152,91 \text{ г/моль}$; $M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 279,02 \text{ г/моль}$;

в 279,02 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится 152,91 г FeSO_4 ;

в $x \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится 35,00 г FeSO_4 .

$$x = \frac{279,02 \cdot 35}{152,91} = 63,86 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$$

Количество воды, в котором надо растворить 63,86 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, равно:

$$500 - 63,86 = 436,14 \text{ г.}$$

3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Межмолекулярные взаимодействия (ММВ) определяются как взаимодействия электрически нейтральных атомов, молекул или ионов между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. Силы ММВ показывают отличия свойств реальных газов от свойств газов в идеальном состоянии. Реальные газы при достаточно низких температурах и высоких давлениях сжижаются, что является проявлением сил ММВ. С помощью сил ММВ разной природы могут создаваться из веществ разные агрегатные состояния. ММВ определяют протекание процессов конденсации газов в жидкие



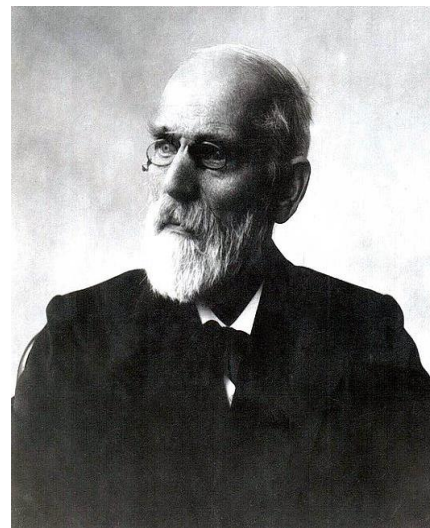
и твёрдые тела, кристаллизацию жидкостей в твёрдые тела, и при этом формируется их аморфная или кристаллическая структура (рис. 3.1).

Силы ММВ в конденсированных системах, к которым относятся жидкости и твёрдые вещества, достаточно велики, поэтому в этих состояниях вещества занимают определённый объём, они трудно – сжимаемые. От ММВ зависят многие структурные, спектральные, термодинамические, теплофизические и другие свойства веществ. Понятие ММВ физической природы (взаимодействия электромагнитных полей не связано с перераспределением электронов) предложено Ван дер Вальсом (рис. 3.2) ещё в 1869 году.

Рис. 3.1. Схема фазовых переходов различных агрегатных состояний

Для объяснения свойств реальных газов и жидкостей в 1871 году им была дана первая формулировка сил ММВ.

Рис. 3.2. Ян Дидерик Ван дер Вальс (Johannes Diderik van der Waals, 23.11.1837, Лейден – 8.03.1923, Амстердам), голл. физик



В 1910 году за исследования в этой области ему была присуждена Нобелевская премия. Поэтому силы ММВ часто называют силами Ван дер Ваальса. Газы с идеальными свойствами описываются уравнениями классических законов: Дальтона, Генри, Рауля, Вант Гоффа, Шарля, Гей-Люссака, Менделеева–Клапейрона и других, в которых не учитываются силы ММВ между частицами. Состояние таких систем описываются уравнениями, связывающие внутренние параметры системы p с внешними параметрами: V и T . Так, состояние идеальных газов описывает уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (3.1)$$

где n обозначает число моль газа, а R является постоянным коэффициентом – универсальная газовая постоянная.

Величина R не зависит ни от природы газа, ни от условий его существования в пределах применимости этих законов. Следует отметить, что понятие идеальные газы является научным допущением, так как газы в идеальном состоянии или с идеальными свойствами отражают состояние реальных газов в предельных условиях, то есть при малом давлении и низкой концентрации компонентов в газе. В таких системах и в предельно разбавленных растворах силы ММВ между частицами слабо проявляются и состояние их определяется физиками как идеальное.

В реальных газах и жидкостях молекулы обладают собственным объёмом и кинетической энергией. Кинетическая энергия молекул и атомов при столкновении, например, со стенками сосуда, переходит в дополнительное давление. В жидкостях взаимодействие молекул верхнего слоя поверхности с молекулами из нижнего слоя жидкости создаёт внутреннее давление. Молекулы в реальном газе взаимодействуют друг с другом, что определяет отклонение свойств реальных газов от идеальных свойств.

Выше отмечалось, что впервые обратил внимание и стал учитывать ММВ для описания свойств реальных газов Ван дер Ваальс. В 1873 году им было предложено уравнение второго приближения к уравнению Менделеева–Клапейрона для описания свойств реальных газов, учитывающее ММВ атомов и молекул друг с другом и их собственный объём. Название сил ММВ связано с тем, что эти силы взаимодействия являются причиной поправки к законам идеальных газов на внутреннее давление (a/V^2) в уравнении состояния реального газа Ван дер Ваальса (3.2):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad (3.2)$$

где a/V^2 – параметр, который отражает внутреннее давление, развиваемое молекулами, связанное с ММВ при действии сил притяжения; a – коэффициент, может быть рассчитан по критическим параметрам веществ:

$$a = 3 \cdot p_C \cdot V_C^2 = 27 \cdot R^2 \cdot T_C^2 / (64 \cdot p_C),$$

где нижний индекс c – critical; V – молекулярный объём газа; b – коэффициент, учитывающий собственный объём молекул и отражает возможность образования молекулами упорядоченной структуры в объёме газа или жидкости при их взаимодействии $\rightarrow b = V_C/3 = R \cdot T_C / (8 \cdot p_C)$.

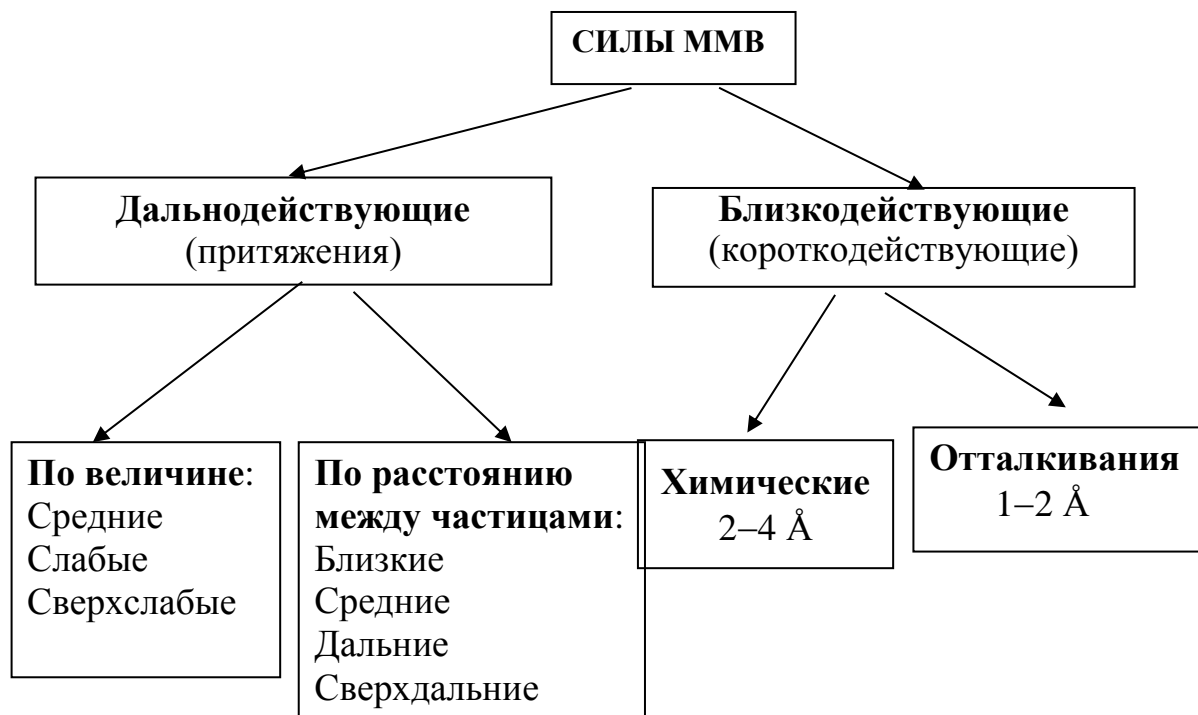
Взаимодействия за счёт сил Ван дер Ваальса ответственны в основном за формирование пространственной структуры в объёме жидкости и газа.

3.1. Классификация межмолекулярных взаимодействий

Наличие в атомах и молекулах совокупности положительных зарядов ядер и движущихся вокруг них электронов создают электромагнитное поле. В нейтральных частицах противоположные заряды компенсируют друг друга. Если электроны с заполненной молекулярной (МО) или атомной орбиталями (АО) переходят на вакантную орбиталь, то молекула (атом) развивает электроположительное поле, которое определяет акцепторную силу молекул (частиц). При размещении на вакантной (разрыхляющей) МО или АО электрона в молекуле (атоме) создаётся электроотрицательное поле, определяющее донорные свойства молекул (частиц).

Электромагнитные поля, колебания частиц в связях и другие формы движения частиц в нейтральных молекулах или в заряжённых частицах определяют природу и силу ММВ молекул или других частиц между собою или между разнородными частицами. Следовательно, ММВ имеют электромагнитную природу. Силы ММВ между молекулами (частицами) условились подразделять на дальнодействующие и близодействующие (короткодействующие), величины которых зависят от расстояния r между этими молекулами. Классификация сил ММВ представлена в виде схемы на рис. 3.3.

Дальнодействующие силы между молекулами или атомами проявляются при расположении их друг от друга на расстояниях 3–20 Å. Дальнодействующие силы определяются как силы притяжения молекул, их еще называют аттрактивными (от англ. attractive – физическое явление, заключающееся во взаимном тяготении тел), удерживающими молекулы друг возле друга (рис. 3.4). Силы притяжения между мо-



лекулами в газе, типа He, могут проявляться на расстояниях даже до 5 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$), то есть до 50 Å. Дальнодействующие силы ММВ подразделяются по величине сил на средние (комплексы с переносом заряда, водородные связи и др.), слабые (силы

Рис. 3.3. Схема классификации сил ММВ



Рис. 3.4. Пример аттрактивного притяжения в природе

Ван дер Ваальса) и сверхслабые (электромагнитные, спиновые, магнитные).

Средние силы ММВ между молекулами распространяются на расстояниях $3 \text{ Å} < r < 7 \text{ Å}$. К ним относятся кулоновские, обменные, поляризационные, комплексы с переносом заряда, ион-ионные, ион-дипольные взаимодействия. Эти ММВ встречаются в комплексных соединениях, когда в качестве лигандов используются нейтральные мо-

лекулы, например, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$. Средние ММВ проявляются между молекулами с энергиями связей до $30\text{--}60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а иногда и выше – до 120 кДж/моль .

Слабые силы ММВ распространяются на расстояниях между молекулами в интервале $7\text{Å} < r < 20 \text{ Å}$ с энергией $0,8\text{--}20 \text{ кДж/моль}$. К ним относятся мультипольные (диполь, квадруполь, октуполь, гексаполь), силы Ван дер Ваальса, электростатические (кулоновские) силы.

Проявления слабых и средних сил не приводят к изменению состава атомов и молекул при их взаимодействии. Их действие может повлиять на изменение агрегатного состояния вещества за счёт изменения конформации молекул, протекания процессов ассоциации, сольватации, что может привести к изменению консистенции системы. Близкодействующие силы проявляются на расстояниях между молекулами $1\text{--}4 \text{ Å}$. К ним относятся химические связи и силы отталкивания.

Химические связи ($r = 1,4\text{--}3 \text{ Å}$) между атомами в молекуле создаются в результате обобществления электронов соседних атомов, в соответствии с принципом Паули. Они ответственны за протекание химического взаимодействия. При затрате энергий в количестве до $400\text{--}450 \text{ кДж/моль}$ может проходить разрыв химических связей. При образовании химических связей, таких как $\text{C}\text{--}\text{C}$, $\text{C}\text{--}\text{H}$, $\text{C}\text{=}\text{O}$ и др., выделяется такое же количество энергии в форме теплоты в окружающую среду. Силы отталкивания проявляются между атомами или молекулам при их сближении на расстояние $1\text{--}2 \text{ Å}$ за счёт перехода запаса кинетической энергии в запас потенциальной вследствие взаимодействия одноимённых зарядов электронов и ядер. Они проявляются при взаимодействии электронов внешних заполненных АО или МО столкнувшихся частиц и являются результатом взаимодействия одноимённо заряженных диполей, положительно заряженных ядер атомов или молекул. Эти силы часто называют репульсивными сила-

ми (от англ. «repulsion» – отталкивание). Силы отталкивания быстро возрастают при сближении частиц на малые расстояния, меньше их кинетического радиуса (атомы и молекулы имеют собственный объём $= 4 \cdot \pi \cdot r^3 / 3$) – результат электростатического взаимодействия перекрывающихся электронных оболочек. Появление таких сил также следует и из принципа Паули, в силу которого электроны перекрывающихся оболочек, имеющие параллельные спины, переходят на уровни с большей энергией. Кроме того, из-за сферической локализации электронного заряда в атомах происходит рост кинетической энергии наиболее удаленных от ядра электронов. Существующий в квантовой механике принцип Паули только определяет возможность размещения пары электронов, с одинаковыми квантовыми числами различающиеся спинами электронов и запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Силы отталкивания между молекулами и атомами препятствуют полному слиянию последних при сближении. Следует указать, что в газовой фазе силы отталкивания между молекулами слегка превышают силы их притяжения, а в жидкой и твёрдой фазах между молекулами силы притяжения превышают силы отталкивания. Величины энергии связей и тип ММВ зависят и от расстояния r между взаимодействующими частицами.

По величине расстояния между частицами силы ММВ подразделяются на: близкие, средние, дальние и сверхдальние, табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Природа сил межмолекулярных взаимодействий в зависимости
От расстояния между частицами**

Расстояния между частицами, нм			
Близкие $r = 0,2-0,3$	Средние $r \geq 0,7$	Дальние $0,7 < r < 2,0$	Сверхдальние $r > 2,0$
Сильные, химические	Средние, физико-химические	Слабые	Сверхслабые
1. Кулоновские 2. Обменные	1. Мультипольные 2. Обменные 3. Перенос заряда с образованием сложных ком-	1. Мультипольные 2. Электростатические 3. Ван дер Ваальсо-	1. Электромагнитные 2. Спиновые 3. Магнитные

	плексов 4. Взаимодействия в ассоциатах, сольватах, сольватах-комплексах и др.	вы: поляризационные, ориентационные, дисперсионные	
--	--	--	--

Для удобства изучения сил ММВ предложена следующая классификация систем по их составу и типу (рис. 3.5), в которой выделены системы с преобладанием слабых и средних сил ММВ.

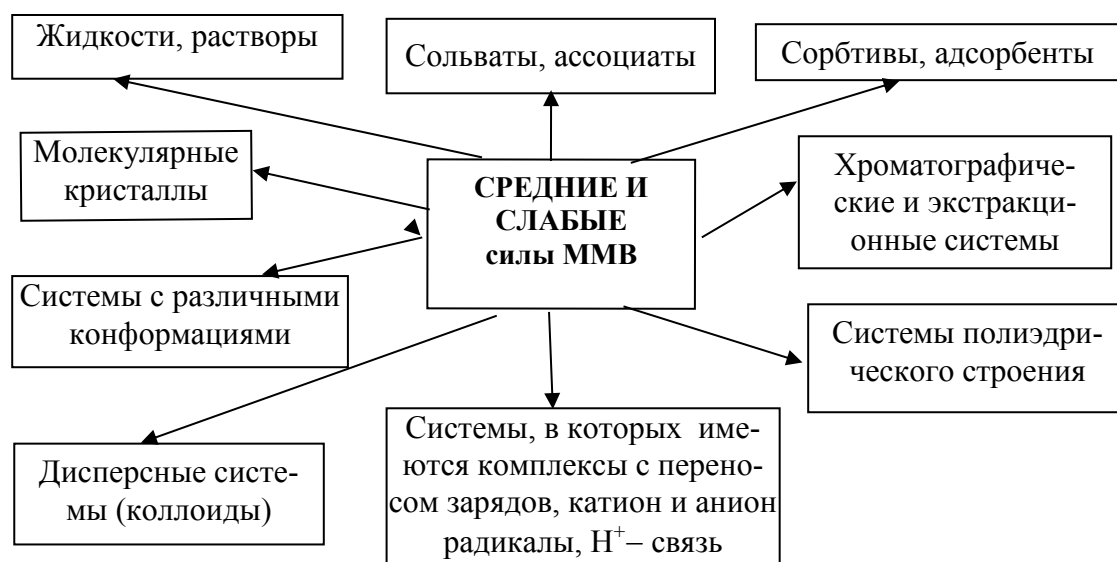


Рис. 3.5. Типы систем с преобладанием слабых и средних сил ММВ

Чёткой границы между этими силами провести невозможно. Однако, для прикладных целей, например, при выборе схемы подготовки промысловой нефти (в нефти проявляется весь спектр сил ММВ), переработки нефти или её отдельных фракций необходимо условно выделять границы действия тех или иных сил ММВ.

Перечисленные на рис. 3.5 системы встречаются при переработке нефти, газоконденсатов, попутных газов. Нефть является сложным раствором УВ и содержит частицы дисперсной фазы, состоящие из асфальтенов, смол, твёрдых парафинов, примесей твёрдых веществ (частицы горных пород), микрокапелек воды и др. Содержание этих частиц превращают нефть в нефтяную дисперсную систему.

3.2. Типы межмолекулярных взаимодействий

Атомы и молекулы реального газа, индивидуальных жидкостей и их растворов подвергаются воздействию двух противоположных сил: притяжения и отталкивания. Кроме того, частицы в этих системах подвергаются всегда тепловому и броуновскому движениям. Силы ММВ, проявляемые атомами и молекулами при взаимодействии между собою, стремятся упорядочить расположение молекул (частиц) относительно друг друга (например, в форме полиэдров, ассоциатов, сольватов или при создании решётчатой структуры и т.д.), уменьшить энтропию системы и тем самым повысить в ней запас свободной внутренней энергии. Движение тепловое и броуновское, которое является следствием и свидетельством существования теплового движения стремятся увеличить хаос в системе, что определяет увеличение ее энтропии ($S \uparrow$).

Непосредственно измерить силы ММВ невозможно, поэтому о природе и величине этих сил можно получить сведения по косвенным данным: вязкости, теплоте испарения и возгонки, коэффициентам теплопроводности, диффузии и др.

Величины энергии связей и тип ММВ зависят от расстояния между взаимодействующими частицами. С электростатической точки зрения, энергия взаимодействия частиц, как потенциальная энергия, обратно пропорциональна расстоянию между частицами: $E_B = A/r^n$ (табл. 3.2). Суммарная энергия взаимодействия всех частиц в веществе соответственно равна $E_B = \sum A/r^n$. В этих выражениях коэффициент A отражает тип и заряд частиц, а показатель степени n изменяется в диапазоне от 1 до 12 и зависит от природы частиц и величины сил их ММВ.

К настоящему времени созданы теоретические основы расчёта сил ММВ частиц разной природы на основе электростатических представлений и с применением методов квантовой химии и квантовой механики.

Поведение электронов в атомах и молекулах может быть описано с помощью волновых функций: атомных (ϕ – ϕ_i) и молекулярных

(ψ – пси). Аналитическое выражение уравнения Шрёдингера (рис. 3.6) записывается символически в виде: $H \cdot \psi = E \cdot \psi$, где H – оператор Гамильтона, E – энергия частицы.

Таблица 3.2

Значения величины коэффициента n для различных типов ММВ

Тип взаимодействия	Величина показателя степени n
Ион-ионное	1
Ион-дипольное	2
Ион-квадрупольное	3
Ион-индуцированный ион	4
Диполь-дипольное	6
Поляризационные силы	6
Дисперсионные силы	6
Водородная связь	3
Силы отталкивания (репульсивные)	12

Выделяя общую E и кинетическую энергию V частиц, формулу можно преобразовать и энергию ММВ рассчитать по выражению:

$$H \cdot \psi + (8 \cdot \pi^2 \cdot m) / h^2 \cdot (E - V) \cdot \psi = 0, \quad (3.3)$$

где H – оператор Гамильтона; ψ – волновая функция; m – масса частицы; h – постоянная Планка; E – полная энергия; V – потенциальная энергия; $(E - V)$ – кинетическая энергия.

Уравнение (3.3) отражает стационарное состояние в поведении частиц, на его основе разработан метод Хартри–Фока для расчёта состава, структуры и состояния молекул в системе.



Рис. 3.6. Эрвин Рудольф Йозеф Александр Шрёдингер, нем. Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, 12.08.1887 – 04.01.1961, Вена, физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии по физике 1933 года

3.3. Электростатическая теория ММВ

Развитие теории электростатического взаимодействия частиц друг с другом было начато Н.А. Шиловым, В.Х. Ке'езомом и продолжено в работах Ш. Кулона, П. Дебая, Б.В. Ильина, Леннарда-Джонса, В.В. Тарасова и других исследователей.

Теория базируется на следующих допущениях (постулатах):

- при рассмотрении ММВ между частицами учитываются только центральные точечные заряды;
- ММВ проявляются между ионами, диполями, ионами и диполями, молекулами и диполями, которые стремятся создать пары в растворе;
- сближение частиц проходит под действием сил притяжения только до определённого расстояния, равное кинетическому радиусу (молекулы, ионы, частицы и пр.), меньше которого начинают преобладать силы отталкивания;
- сближение и удерживание частиц друг возле друга на равновесном расстоянии отражается минимумом потенциальной энергии;
- энергия взаимодействия (E_B) частиц определяется как потенциальная энергия.

3.3.1. Сила и энергия межмолекулярных взаимодействий

Работа, которая затрачивается на сближение двух и более частиц, расходуется на увеличение потенциальной энергии ($E_{\text{пот}}$ – величина расчётная). Её величина прямо пропорциональна силе (напряжённости поля: F – величина, измеряемая экспериментально), действующей между частицами, умноженной на расстояние (r). Её можно рассчитать с учётом 2-го закона Ньютона по формуле:

$$E_{\text{пот}} = -\int_{\infty}^r F(r) \cdot dr, \quad (3.4)$$

где $F(r)$ – сила, действующая на частицу массой (m) и расположенную на расстоянии (r) от источника силы.

После дифференцирования уравнения (3.4) по r получится аналитическое выражение для расчёта силы ММВ в форме первой производной от энергии по радиусу:

$$\frac{dE_{\text{пот}}}{dr} = -\frac{d}{d\varepsilon} \int_{\infty}^r F(r) \cdot dr = -F(r). \quad (3.5)$$

Выражение (3.5) используют для расчёта сил ММВ двух частиц и их потенциальной энергии, величины которых зависят от природы частиц, их структуры, состава и состояния. Рассмотрим подробнее различные виды взаимодействия частиц, которые представлены в табл. 3.2.

3.3.2. Ион-ионное взаимодействие

Простейшими заряжёнными частицами являются ионы, с зарядами e_A и e_B .

Сила, действующая между двумя заряжёнными частицами, находящимися на расстоянии друг от друга (r), определяется законом Кулона:

$$F(r) = k \cdot \frac{e_A \cdot e_B}{r^2} \quad (3.6)$$

где k – коэффициент пропорциональности, определяемый из эксперимента.

В системе СГС коэффициент (k) равен единице, так как полагается, что единичный заряд по определению взаимодействует с равным электрическим зарядом, расположенным от него на расстоянии 1 см, с силой в 1 дину. Это есть абсолютная электростатическая единица количества электричества (СГСЭ).

В системе СИ заряд определяется через магнитную силу, действующую между двумя одинаковыми элементами токов, что приводит к значительно большей величине единичного заряда, которая связана с ед. СГСЭ через скорость света. Единица заряда в системе СИ называется кулоном (Кл) $\rightarrow 1 \text{ Кл} = 2,998 \cdot 10^9 \text{ ед. СГСЭ}$. Значение постоянной величины k в системе СИ находится из уравнения (3.6), где $k = 8,988 \cdot 10^9 \cdot \text{Н} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}^2$. В системе СИ k обычно записывается в виде: $k = 1/4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0$, где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ (электрическая постоянная).

Выражение (3.6) может применяться для расчёта взаимодействия двух частиц в вакууме. Заряды иона e (катиона или аниона) пропорциональны заряду протона $q^+ = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ}$ и валентности иона z , т.е. $e = q^+ \cdot z$ и тогда выражение (3.6) будет выглядеть:

$$F(r) = k \cdot \frac{(q^+)^2 \cdot z_A \cdot z_B}{r^2}. \quad (3.7)$$

Если ионы взаимодействуют друг с другом в таких растворителях, как жидкие УВ, полярные жидкости, которые характеризуются диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80,4$; $\epsilon_{\text{лёд}} = 3$; $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 27,8$; $\epsilon_{\text{асф}} = 2,8$; $\epsilon_{\text{керосин}} = 2,1$; $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,3$), то величина этой силы снизится на величину диэлектрической проницаемости:

$$F(r) = k \cdot \frac{e_A \cdot e_B}{\epsilon \cdot r^2}. \quad (3.8)$$

Формулу для расчёта потенциальной энергии взаимодействующих ионов можно получить, подставляя (3.8) в (3.5); знак минус указывает на притяжение частиц:

$$\frac{dE_{\text{пот}}}{dr} = -k \cdot \frac{e_A \cdot e_B}{\epsilon \cdot r^2}, \quad (3.9)$$

Ионы сближаются друг с другом на расстояние от $r = r_\infty$ до r — равновесного расстояния, и при сближении возрастает запас потенциальной энергии в системе. Разделим переменные в уравнении

(3.9), возьмём определённый интеграл в пределах от $E = E_\infty$ до E_r и от $r = r_\infty$ до r и получим следующее интегрируемое выражение:

$$\int_{E_\infty}^{E_r} dE_{\text{пот}} = -\frac{k}{\varepsilon} \cdot \int_{r_\infty}^r \frac{e_A \cdot e_B}{r^2} \cdot dr. \quad (3.10)$$

Предел r_∞ определяет расстояние, на котором энергия взаимодействия ионов равна нулю, то есть $E_\infty = 0$.

$$E_{\text{пот}} = \int_{r_\infty}^r \frac{e_A \cdot e_B}{r^2} dr = e_A \cdot e_B \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_\infty} \right) = \frac{e_A \cdot e_B}{r}.$$

Проинтегрируем выражение (3.10) и получим уравнение в виде:

$$E_{\text{пот}}^r - E_{\text{пот}}^\infty = \frac{k}{\varepsilon} \cdot e_A \cdot e_B \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_\infty} \right). \quad (3.11)$$

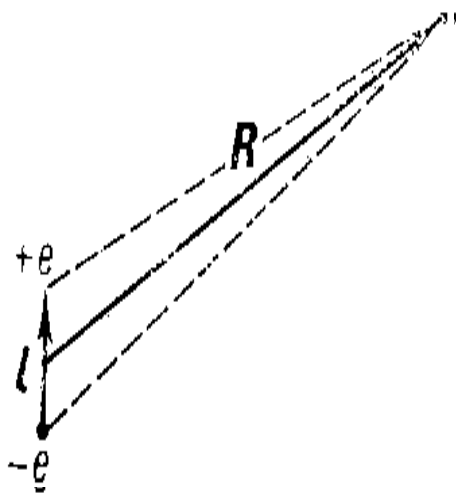
Учитывая, что при $r = \infty$, $E_{\text{пот}}^\infty \rightarrow 0$, $1/r_\infty = 0$, получим уравнение, отражающее потенциальную энергию для 2-х взаимодействующих частиц:

$$E_{\text{пот}}^r = \frac{k}{\varepsilon} \cdot e_A \cdot e_B \cdot \frac{1}{r}. \quad (3.12)$$

Если знаки зарядов ионов e_A и e_B противоположны (+ и –), то выражение (3.12) определяет притяжение частиц друг к другу. Если ионы e_A и e_B имеют одинаковые знаки (+ и +) или (– и –), то выражение (3.12) будет определять энергию отталкивания частиц. С помощью уравнения (3.12) можно рассчитывать процессы ионного обмена, структуру и состояние устойчивости водных растворов электролитов для ближнего порядка расположения ионов. Уравнение соответствует данным табл. 3.2 ($E_B = A/r^n$), в котором величина n принимает значение равное 1, то есть: $E_{\text{пот}}^r = A/r^1$.

3.3.3. Ион-дипольное взаимодействие

Этот тип взаимодействия проявляется между ионами и молекулами, имеющими постоянный дипольный момент. Электрический ди-



ское
>> l

поле

диполя

на

расстояниях

R

поль (от греч. di – приставка, означающая дважды, двойной, и polos – полюс) представляет совокупность двух равных по абсолютной величине разноимённых точечных зарядов (+e, -e), находящихся на некотором расстоянии (l) друг от друга. Основным физическим парамет-

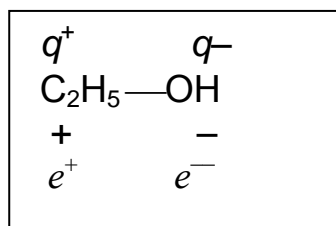
Рис. 3.7. Электрический диполь, который полностью определяет электрическое поле диполя на расстояниях R

ром электрического диполя является его дипольный момент (μ) – вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному (рис. 3.7) и численно равный произведению заряда (e) на расстояние (l) между зарядами: $\mu = e \cdot l$.

В полярных молекулах центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, а располагаются на определённом расстоянии друг от друга (рис. 3.8).

Заряд одного электрона равен $4,80298 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, а расстояние между ядрами соседних атомов в молекуле составляет примерно 1–4 Å, то есть имеет порядок 10^{-8} см. Отсюда дипольный момент молекул выражается величинами порядка 10^{-18} ед. СГСЭ. В системе СИ величину дипольного момента выражают в Дебаях (Д) или Кулон·метрах (Кл·м). Один Д = $3,336 \cdot 10^{30}$ Кл·м. Дебай величина, в 10^{18} раз меньшая ед. СГСЭ.

Дипольным моментом обладают полярные органические соединения: кислоты, спирты, амины, нитросоединения, которые содержат в своей структуре полярные функциональные группы: –ОН, –СО, –



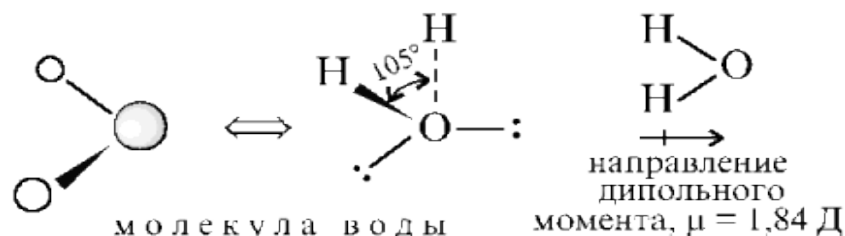


Рис. 3.9. Схема строения диполя воды

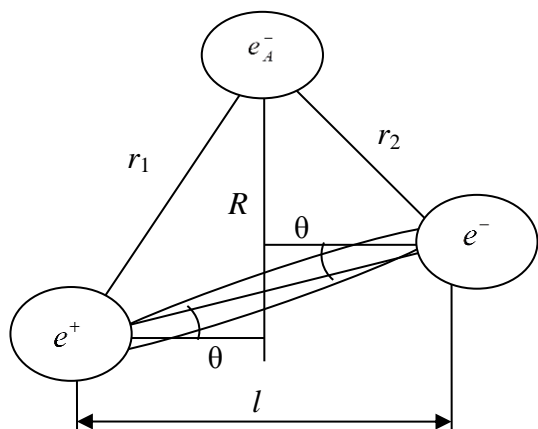
COOH, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_2$ и др. и неорганические молекулы с разделенными электрическими зарядами: HCl, HF, H_2O , NH_3 . В ковалентной связи между двумя атомами пары электронов не обязательно распределены равномерно. Например, в молекуле HCl ($\mu = 1,03$) электроны притягиваются сильнее к атому хлора, который имеет более отрицательный заряд, увеличивая его и оставляя равным по величине положительный заряд на атоме водорода. Диполь воды ($\mu = 1,84$ Д) имеет угловую структуру (рис. 3.9). Температура кипения органических жидкостей повышается по мере возрастания в молекулах дипольного момента (табл. 3.3).

Для двухатомных молекул эти два понятия совпадают. Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, в соответствии с симметричным положением связывающей их электронной пары (CH_3-CH_3), не обладают полярностью ($\mu = 0$). Двухатомные молекулы, в которые входят два неодинаковых атома, в большинстве случаев являются полярными, так как атомы имеют различную электроотрицательность. Чем выше различие в электроотрицательности элементов и чем более ассиметричным является распределение электронной пары, связывающей данные атомы, тем выше полярность связи.

Таблица 3.3

Молекулярные массы, дипольные моменты и температуры кипения органических соединений

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Дипольный момент, Д	Температура кипения, °С
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0	-42



Диметиловый эфир	<chem>CH3OCH3</chem>	46	1,3	-24
Фторэтан	<chem>CH3CH2F</chem>	48	1,9	-32
Хлорметан	<chem>CH3Cl</chem>	50	2,0	-24
Ацетальдегид	<chem>CH3CH2O</chem>	44	2,7	20
Ацетонитрил	<chem>CH3CN</chem>	41	3,9	82
Этанол	<chem>CH3CH2OH</chem>	46	1,7	78

Рис. 3.10. Схема взаимодействия аниона с диполем полярной молекулы

Формулу для расчёта силы и энергии иона (аниона), взаимодействующего с полярной молекулой, можно получить аналогично, рассматривая условия притяжения и отталкивания между зарядами (q), находящимися на расстоянии l , рис. 3.10.

Анион взаимодействует с обоими концами диполя молекулы. Он притягивается положительным и отталкивается отрицательным зарядами диполя. Потенциальная энергия взаимодействующих частиц определяется по формуле:

$$E_{\text{пот}} = \frac{e_A^- \cdot e^+}{r_1} - \frac{e_A^- \cdot e^-}{r_2}, \quad (3.13)$$

где e_A^- – заряд аниона.

В выражении (3.13) масштабный коэффициент пропорциональности k равен 1 и поэтому отсутствует. Первый член выражения (3.13) отражает притяжение отрицательного аниона к положительному заряду диполя, а второй член отталкивание аниона от отрицатель-

ного конца диполя. Расстояния r_1 и r_2 можно выразить через параметры $l/2$ и R (см. рис. 3.10, R – расстояние до центра тяжести в полярной молекуле) по теореме косинусов:

$$a = \pm \sqrt{b^2 + c^2 + 2 \cdot b \cdot c \cdot \cos \theta}. \quad (3.14)$$

На основе теоремы косинусов для расчёта величины r получится уравнение:

$$r_{1,2}^2 = R^2 + \frac{\ell^2}{4} - R \cdot \frac{\ell}{2} \cdot \cos \theta. \quad (3.15)$$

Из уравнения (3.15) расстояния r_1 и r_2 соответственно равны:

$$r_1 = R \cdot \sqrt{1 + \frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} - R \cdot \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta}, \quad (3.16)$$

$$r_2 = -R \cdot \sqrt{1 + \frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} + R \cdot \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta}. \quad (3.17)$$

Подставим выражения (3.16) и (3.17) в уравнение (3.13) и получим:

$$E_{\text{пот}} = \frac{e_A \cdot e}{R} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} - \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} + \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta}} \right) \quad (3.18)$$

или

$$E_{\text{пот}} = \frac{e_A \cdot e}{R} \cdot \left\{ \left[1 + \left(\frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} - \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta \right) \right]^{-\frac{1}{2}} - \left[1 + \left(\frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} + \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.19)$$

При $\ell/2 \ll 1$ можно оба члена разложить в ряд по формуле Ньютона:

$$(a + \epsilon)^n = a^n + n \cdot \epsilon^{n-1} + \dots \quad (3.20)$$

и ограничиться первым членом ряда:

$$E_{\text{пот}} = \frac{e_A \cdot e}{R} \cdot \left[\left(1 + \frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} - \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta \right) - \left(\frac{\ell^2}{4 \cdot R^2} + \frac{\ell}{2 \cdot R} \cdot \cos \theta \right) \right] \quad (3.21)$$

или

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e_A \cdot e}{R} \cdot \ell \cdot \cos \theta. \quad (3.22)$$

Выражение (3.22) отражает взаимодействие иона с молекулой, имеющей постоянный дипольный момент ($\mu = e \cdot \ell$). Это выражение можно получить, используя более простой подход.

Зная, что $E_{\text{пот}} = -F(r) \cdot \mu \cdot \cos \theta$, а сила есть напряжённость поля $F(r) = e_A/r^2$, подставив эти выражения в (3.13), получим формулу для потенциальной энергии:

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e_A \cdot e}{r^2} \cdot \ell \cdot \cos \theta, \quad (3.23)$$

что соответствует данным табл. 3.2, в которых величина n в выражении $E_B = A/r^n$ принимает значение равное 2, то есть $E_B = A/r^2$.

Полученные уравнения (3.22) и (3.23) определяют потенциальную энергию ион-дипольного взаимодействия двух частиц. Знак минус отражает притяжение частиц друг к другу. Между взаимодействующими ионом и диполем, в зависимости от знака величины угла Θ ($\cos \Theta$), могут преобладать силы притяжения над силами отталкивания или наоборот.

3.4. Силы Ван дер Ваальса

Силы Ван дер Ваальса относят к неспецифическим ММВ. Они получили название в честь голландского физика, который первым при-

нял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Как уже отмечалось, силы Ван дер Ваальса определяются как дальнodelствующиe силы, которые отражают слабые ММВ и включают все виды межмолекулярного притяжения. Взаимное притяжение между молекулами (явление когезии) носит сложный характер. Открытие полярной структуры молекул привело к установлению возможности взаимного притяжения полярных молекул вследствие электростатического взаимодействия между частями двух молекул, несущими разные по знаку заряды. В электростатическом взаимодействии молекул проявляются силы ориентационного взаимодействия полярных молекул. Полная энергия межмолекулярного притяжения ($E_{\text{неспец}}$) складывается из электростатической (ориентационной, $E_{\text{ор}}$), индукционной (поляризационной) и дисперсионной энергий ($E_{\text{дисп}}$):

$$E_{\text{неспец}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}. \quad (3.24)$$

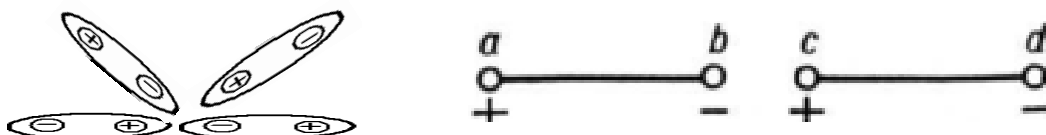
В отсутствие сил притяжения не существовали бы жидкие или твёрдые тела.

3.4.1. Ориентационное взаимодействие

Шилов Н.А. (рис. 3.11) и В.Х. Ке'езом впервые предложили объяснение межмолекулярных сил между полярными молекулами на основе взаимодействия их диполей. Энергия взаимодействия диполей зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного притяжения называются ориентационными.

Ориентационные взаимодействия между молекулами, описанные в литературе часто называют эффектом Ке'езома (Виллем Хендрик Ке'езом, голанд. физик, 21.06.1876, Тексел





– 03.03.1956, Лейден). Они определяются кулоновскими силами притяжения между полярными молекулами, которые обладают постоянными дипольными электрическими моментами. При сближении полярных молекул диполи ориентируются друг относительно друга противоположно заряженными концами так, чтобы запас свободной энергии системы стал минимальным, что делает состояние системы устойчивым.

Молекулы могут ориентироваться различным способом по отношению друг к другу, то

Рис. 3.12. Схематичное изображение диполей и их ориентаций

есть под любым углом (рис 3.12, слева). Однако сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии (рис. 3.12, справа).

Два электрических диполя ab и cd при линейном расположении разноимёнными зарядами притягиваются, так как в точках b и c они взаимодействуют сильнее. В результате такой ориентации диполей силы притяжения превосходят силы отталкивания (рис. 3.13) полярных молекул.

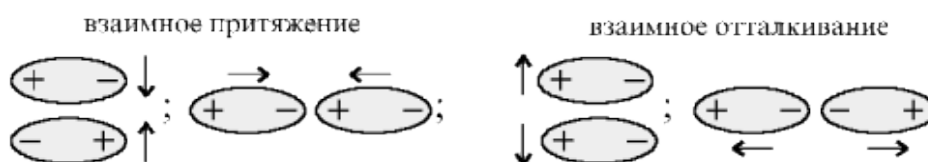


Рис. 3.13. Схемы притяжения и отталкивания диполей

Рис. 3.11. Шилов Николай Александрович
(10.07.1872, Москва – 17.08.1930, Гагра), российский физикохимик

Наиболее выгодным расположением молекул друг относительно друга является ориентация их в виде цепочки «хвост к хвосту», но возможна и «параллельная» ориентация диполей. Схематично виды устойчивых ориентаций полярных молекул представлены на рис. 3.14. В отличие от твёрдых тел (кристаллов), в которых ориентация полярных молекул является жёсткой, в жидкостях и газах взаимная ориентация молекул нежёсткая.

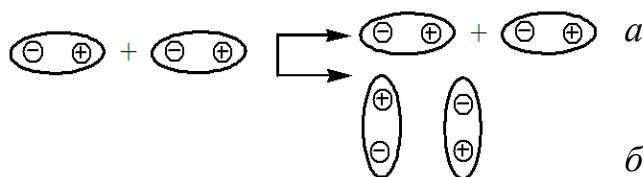


Рис. 3.14. Схема ориентационного притяжения полярных молекул:

a – хвост к хвосту, *б* – параллельная

На ориентацию полярных молекул в жидкостях оказывают влияния тепловое и броуновское движение. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул. Однако, как показывает расчёт, среднее по всевозможным ориентациям значение силы ММВ имеет определённую величину, не равную нулю. Под воздействием температуры, в результате усиления теплового движения молекул, средняя энергия которых равна $k \cdot T$, ориентации молекул непрерывно меняются, нарушается мгновенная ориентация молекул друг относительно друга, что отражается на величине энергии ($E_{\text{ор}}$).

Формулу для расчёта энергии ориентационного взаимодействия можно получить, определяя среднюю ориентационную энергию произвольно ориентированных молекул с постоянным диполем. Молекулы, которые ориентированы под произвольным углом друг к другу создают различный запас потенциальной энергии в комплексе, и эта энергия (каждой ориентации) будет отличаться от средней энергии молекул в смеси ($k \cdot T \gg E$). Усреднённая потенциальная энергия ($\bar{E}_{\text{ор}}$) всех произвольных ориентацией молекул в газообразной или жидкой системе определяется по формуле:

$$\overline{E}_{\text{op}} = \overline{E \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right)}, \quad (3.25)$$

где k – константа Больцмана, $k = R/N$; R – универсальная газовая постоянная; N – число Авогадро.

При условии, что $k \cdot T \gg E$ (E – энергия взаимодействия двух полярных молекул в произвольной ориентации), то есть тепловое движение изменяет ориентацию полярных молекул в объёме, экспоненту можно разложить в ряд:

$$e^x = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \dots, \quad (3.26)$$

и ограничится первым членом. Тогда выражение (3.25) сведётся к виду:

$$\overline{E}_{\text{op}} = \overline{E} - \frac{\overline{E}^2}{k \cdot T}. \quad (3.27)$$

При условии, что все ориентации молекул друг относительно друга равновероятны, среднее значение энергии таких взаимодействий будет равно нулю ($\overline{E}_{\text{op}} = 0$), и выражение (3.27) примет вид:

$$\overline{E}_{\text{op}} = -\frac{\overline{E}^2}{k \cdot T}. \quad (3.28)$$

Знак « $-$ » определяет притяжение молекул друг к другу. Для осевого (цепочечного) расположения (рис. 3.14) полярных молекул энергия взаимодействия определяется по формуле:

$$E_{\text{op}} = -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} \cdot \sqrt{2} \cdot \cos \theta, \quad (3.29)$$

где член $\sqrt{2} \cdot \cos \theta$ определяет столкновение двух молекул под разными углами. Причём угол θ определяет наклон полярной молекулы к оси, соединяющей центры двух молекул. Подставив выражение (3.29) в (3.28) получим:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2 \cdot \mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{k \cdot T} \cdot \overline{\cos^2 \theta}. \quad (3.30)$$

Усреднение всех ориентаций молекул в объёме жидкости позволяет установить, что величина квадратного косинуса равна 1/3 ($\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$). Тогда формула для расчёта энергии ориентационного взаимодействия двух молекул примет вид:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{k \cdot T}. \quad (3.31)$$

Эта формула справедлива для расчёта энергии взаимодействующих молекул при повышенных температурах при условии, что молекулы расположены на расстоянии $r > 0,7$ нм. Величина энергии ориентационного ММВ зависит от T и снижается с её повышением за счёт повышения кинетической энергии молекул в жидкости. Формула (3.31) используется для пояснения полиэдрической структуры жидкостей, свойств растворов жидкостей в жидкостях, форм изотерм адсорбции полярных молекул из нефтяных фракций на цеолитах и других явлений.

При оценке энергии ориентационного взаимодействия учитывается природа жидкости, которая определяется величиной диэлектрической проницаемости (ϵ_0). Потенциальная энергии диполя в однородном внешнем поле равна:

$$E_{\text{ор}} = -\mu \cdot H, \quad H = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{2\mu}{r^2}, \quad (3.32)$$

где H – напряженность поля на оси диполя, В/м; μ – электрический дипольный момент молекулы, Кл·м или Д (Дебай); ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость, $1/4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0$ – электрическая постоянная $\approx 9 \cdot 10^9$ Н·м²/Кл²; r – расстояние между молекулами, м.

Уравнение потенциальной энергии ориентационного взаимодействия двух молекул с неодинаковыми диполями дополняется диэлектрической константой:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3 \cdot 16 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0^2} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{k \cdot T} = -\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{24 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot r^6 \cdot k \cdot T}. \quad (3.33)$$

Уравнение (3.33) определяет энергию ориентационного взаимодействия между двумя молекулами, которая зависит от их природы (ε_0) и температуры. Сила ориентационного взаимодействия убывает с расстоянием значительно быстрее ($E_{\text{кул}} \sim r^{-6}$), чем кулоновская сила взаимодействия электрически заряженных тел ($E_{\text{кул}} \sim r^{-2}$, табл. 3.2). Усреднённая энергия взаимодействия молекул по всем возможным ориентациям с учётом теплового движения для молекул с одинаковыми диполями определяется по уравнению, в котором дипольные моменты возведены в четвёртую степень:

$$E_{\text{и\delta}} = -\frac{\mu^4}{24 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot r^6 \cdot k \cdot T}. \quad (3.34)$$

3.4.2. Индукционное взаимодействие

Симметрично построенные молекулы (CCl_4 , CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6), имеющие плоскую форму и молекулы парафинового ряда в линейной форме – неполярны. Однако если эти молекулы находятся в смеси с полярными молекулами, такими как органические кислоты, спирты, амины и др., то электрическое поле последних воздействует на неполярные молекулы и вызывает в них поляризацию – разделение зарядов на расстояние ℓ . Явление наведения диполя в неполярной молекуле называется индукцией. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля, а отрицательные смещаются в другую сторону. В результате такого воздействия в неполярной молекуле индуцируется дипольный момент. Способность неполярной молекулы к смещению зарядов (поляризации зарядов) называется поляризуемостью молекулы (α – поляризуемость, м^3).

Величина поляризуемости молекул имеет порядок до 1 \AA^3 ($\text{\AA}^3 = 10^{-30} \text{ м}^3$) и определяет объём электронного облака молекулы, размерность которого равна:

$$[\alpha] = \frac{[\tilde{\mu}_{\text{инд}}]}{[F]} = \frac{e \cdot \ell}{e / \ell^2} = \ell^3 = \text{м}^3.$$

Молекулы большинства веществ могут сравнительно легко поляризоваться под действием соседних полярных молекул или ионов, при сближении друг с другом. Постоянный диполь может индуцировать распределение зарядов с образованием диполя в неполярной молекуле по схеме, изображенной на рис. 3.15.

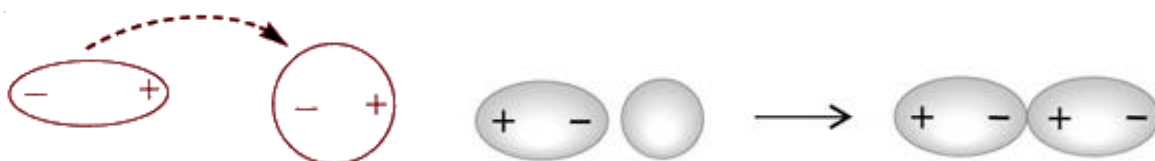


Рис. 3.15. Схема индукционного воздействия полярной и неполярной молекул

Под действием диполя полярной молекулы в неполярной молекуле происходит деформация электронной оболочки. Электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда, дальше от отрицательного заряда.

При поляризации в неполярной молекуле создаётся наведённый (индуцированный) дипольный момент ($\tilde{\mu}$). Неполярная молекула становится полярной и молекулы притягиваются друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы. ММВ действует между этими диполями только на очень малых расстояниях. Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (энергия Дебая) пропорциональна поляризуемости неполярной (α_A) и напряжённости поля полярной молекулы (H_B):

$$\tilde{\mu} = \alpha_A \cdot H_B. \quad (3.35)$$

На создание наведённого дипольного момента $\tilde{\mu}$ в неполярной молекуле (А) затрачивается работа W , равная произведению силы (F_B) полярной молекулы (В) действующей на молекулу А, в которой возникает заряд e и происходит его смещение на расстояние ℓ :

$$W = \int_0^{\ell} F_B \cdot e \cdot d\ell. \quad (3.36)$$

Подставляя $F_B = \tilde{\mu}/\alpha$, получим:

$$W = \int_0^{\ell} \frac{e \cdot \tilde{\mu}}{\alpha} \cdot d\ell. \rightarrow W = \int_0^{\ell} \frac{e^2 \cdot \ell}{\alpha} \cdot d\ell. \rightarrow W = \frac{e^2 \cdot \ell^2}{2 \cdot \alpha}.$$

$$W = \frac{\tilde{\mu}^2}{2 \cdot \alpha}, \rightarrow W = \frac{\alpha \cdot F_B^2}{2}. \quad (3.37)$$

Сила F_B , действующая на молекулу А пропорциональна напряжённости создаваемого ею поля $F_B \sim H_B$. Производимая диполем полярной молекулы (В) работа W по знаку положительна. Она расходуется на увеличение энергии индуцируемого диполя, который вновь взаимодействует с полем, создаваемым полярной молекулой. Потенциальная энергия такого взаимодействия определяется по выражению:

$$E_{\text{пот}} = -\tilde{\mu} \cdot F_B = -\tilde{\mu} \cdot H_B, \quad (3.38)$$

знак минус в уравнении (3.38) отражает притяжение молекул друг к другу. Заменяя в (3.38) величину $\tilde{\mu}$ согласно выражению (3.35) получим $E_{\text{пот}} = -\alpha_A \cdot H_B^2$.

Полная потенциальная энергия поляризованной молекулы равна сумме затрачиваемой работы на создание в ней наведённого диполя в (А) и потенциальной энергии ($E_{\text{пот}}$) её взаимодействия с полярной молекулой:

$$E_{\text{пот}}^{\text{общ}} = A + E_{\text{пот}} = \frac{\alpha_A \cdot H_B^2}{2} + (-\alpha_A \cdot H_B^2) = -\frac{1}{2} \cdot \alpha_A \cdot H_B^2. \quad (3.39)$$

Напряженность поля, создаваемого наведенным диполем $\tilde{\mu}$, в свою очередь, определится по выражению:

$$\tilde{H}_A = \frac{\mu_B}{r^3} \sqrt{1 + 3\cos^2 \theta}. \quad (3.40)$$

Подставляя выражение (3.39) в (3.40) при равенстве $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$, получим формулу, в которой энергия индукционного ММВ прямо пропорциональна поляризуемости молекулы (α_A) и дипольному моменту (μ_B), и обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени между сближающимися молекулами (r^6):

$$E_{\text{пот}}^{\text{инд}} = -\frac{2 \cdot \alpha_A \cdot \mu_B^2}{r^6}. \quad (3.41)$$

В растворах учитывается диэлектрическая проницаемость жидкости (ϵ_0), усреднённая величина которой в системе СИ равна $1/4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0$. Эту величину нужно возвести в квадрат и подставить в формулу (3.41):

$$E^{\text{инд}} = -\frac{\alpha_A \cdot \mu_B^2}{r^8 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot r^6}. \quad (3.42)$$

Формула (3.42) описывает энергию индукционного взаимодействия молекул (энергию Дебая) с участием наведённого диполя в одной из них. Потенциальная энергия комплекса частиц с наведённым диполем и возмущённым постоянным диполем полярной молекулы, согласно работам Дебая (1920 г.), не зависит от температуры, а зависит только от природы молекул.

Индукционные взаимодействия молекул между собой более слабые, чем ориентационные взаимодействия полярных молекул. Такие ММВ устанавливаются при образовании гидратов благородных газов ($\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), при растворении полярных веществ в неполярных жидкостях. Более значительные индуктивные взаимодействия проявляются для УВ с сопряжёнными связями, которые проявляют значительную способность к поляризации. Существенный вклад поляризационных взаимодействий проявляется при переработке нефтяных фракций, содержащие полярные присадки, молекулы асфальте-

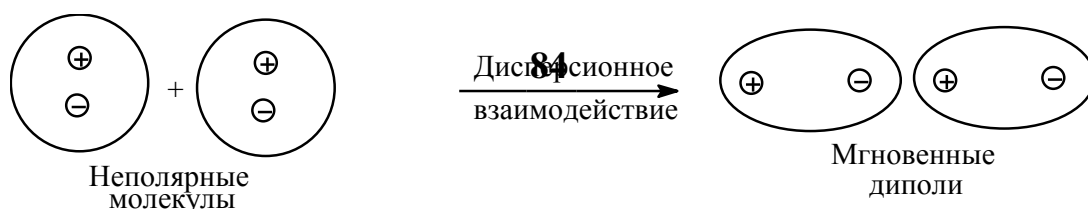
нов, смол, порфиринов, кислородсодержащих, сернистых, азотистых и других соединений.

3.4.3. Дисперсионное взаимодействие

Дисперсионное взаимодействие молекул (эффект Лондона) проявляется вследствие образования в них мгновенных диполей. Природа этого взаимодействия была выяснена полностью только после создания квантовой механики. В атомах и молекулах электроны сложным образом движутся вокруг ядер по атомным и молекулярным орбиталям. В среднем по времени дипольные моменты неполярных молекул равны нулю. Но в каждый отдельный момент времени электроны могут занимать преобладающее положение в одной из сторон орбитали. Тогда сумма отрицательных зарядов повышается на одном конце молекулы, а сумма отрицательных зарядов на другом конце молекулы понижается. Это обеспечивает мгновенное разделение положительных и отрицательных зарядов на некоторое расстояние ℓ друг от друга. При этом центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают и возникают дисперсионные (мгновенные) диполи.

Мгновенный диполь в данной молекуле создаёт электрическое поле, которое поляризует соседние молекулы, вызывая в них возникновение также мгновенных диполей. В результате этого между такими молекулами возникают взаимодействия мгновенных диполей. При этом силы, возникающие между молекулами с возникающими мгновенными диполями, называются дисперсионными. Энергия взаимодействия этих мгновенных мультипольных моментов и есть энергия дисперсионного взаимодействия ($E_{\text{дисп}}$). Дисперсионное взаимодействие между молекулами (атомами), находящимися в основных квантовых состояниях, определяет их притяжение друг к другу.

В двух соседних неполярных молекулах плотности вероятности



распределения зарядов становятся резонансными, что приводит к возникновению наиболее устойчивого состояния двух частиц при ММВ, которое определяется взаимодействием двух диполей, как показано на рис. 3.16.

Рис. 3.16. Схема возникновения диполей и дисперсионное взаимодействие молекул

Возникновение мгновенных диполей возможно в любых молекулах – в неполярных и полярных. Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их проявления не зависит от того, присутствуют ли у молекул (атомов) постоянные дипольные моменты или нет. Индуцированный (наведенный) диполь возникает в результате неравномерного мгновенного распределения зарядов электронов в молекуле вследствие случайного смещения электронов в сторону от ядра. Этот мгновенный дипольный момент индуцирует (вызывает) дипольный момент у соседнего атома, потому что перемещение электронов в соседних атомах отчасти взаимозависимо из-за взаимного отталкивания. Схема взаимодействия индуцированных диполей приведена на рис. 3.17.

Величина дисперсионных сил притяжения зависит от способности молекул поляризоваться или деформировать свое электронное облако. Можно отметить, чем больше молекула и чем дальше её валентные электроны располагаются от ядер, тем выше её поляризуемость. Следовательно, дисперсионные силы возрастают с увеличением размеров молекул и их молекулярной массы.

Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные. Только при взаимодействии молекул с большими дипольными моментами, например, у молекул воды ($\mu = 1,84$ Д), $E_{\text{ор}} > E_{\text{дисп}}$ в 3 раза, дисперсионные силы в десятки и сотни раз превосходят другие силы. Величины дисперсионного взаимодействия не зависят от температуры, а зависят от потенциалов ионизации I и поляризуемости α разнородных молекул. Величины дисперсионного взаимодействия для разнородных молекул рассчитывают по уравнению, которое предложил английский физик Лондон на основе квантово-механических представлений в такой форме:

$$E_{\text{пот}}^{\text{дис}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}, \quad (3.43)$$

где I – потенциал ионизации, то есть энергия, требующаяся для отрыва от молекулы одного электрона.

В общем виде $E_{\text{дис}} = -A/r^6$, где A – константа Лондона. Из уравнения (3.43) следует, что чем выше потенциал ионизации ($I \uparrow$), тем больше по своей величине дисперсионное взаимодействие разнородных молекул.

Для одинаковых молекул, когда $I_1 = I_2$ и $\alpha_1 = \alpha_2$ используют уравнение:

$$E_{\text{пот}}^{\text{дис}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot I}{r^6}. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) даёт вполне удовлетворительные результаты при расчёте $E_{\text{пот}}^{\text{дис}}$ для простых молекул He, Ar, H₂, N₂, CO, NH₃, H₂O, HCl



Рис. 3.17. Схема дисперсионного взаимодействия молекул

и др.

Сложные молекулы, с большим числом электронов на МО имеют и более сложное распределение плотности вероятности заряда электронов. Поэтому в крупных молекулах создаются более значительные дисперсионные силы, и такие молекулы образуют при столкновении более прочно связанные комплексы.

Например, молекула I_2 , (порядковый номер 106) имеет 106 электронов и более высокую температуру кипения ($184,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), по сравнению с Cl_2 ($t_{\text{кип}} = -34,15\text{ }^{\circ}\text{C}$), в молекуле которой только 34 электрона. От хлора к йоду энергия связи в молекулах постепенно ослабевает ($Cl_2 - 243$, $I_2 - 150,7$, кДж/моль), что связано с увеличением атомного радиуса. Измерения дипольного момента молекулярного йода в свободном состоянии и в растворах дают величины от 0,6 до 1,5 Д, что указывает на значительное разделение зарядов в молекуле. Молекулы йода образуют более прочные связи между собой, чем молекулы хлора.

Другой пример основывается на сравнении взаимодействия молекул метана и бутана. Молекула бутана содержит значительно больше электронов. Распределение зарядов, в бутане позволяет получить более значительный по величине дипольный момент, чем у метана. Молекулы с более высоким дипольным моментом сильнее притягиваются друг к другу. Поэтому температура кипения бутана ($-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) выше, по сравнению с метаном ($-164\text{ }^{\circ}\text{C}$). Особенностью дисперсионного взаимодействия молекул является его всеобщность, так как во всех молекулах есть движущиеся электроны. Для неполярных молекул этот вид взаимодействия является практически единственным источником сил Ван дер Ваальса. При оценке энергии этого вида взаимодействия выполняется принцип аддитивности взаимодействия отдельных пар молекул.

3.5. Изменения потенциальной энергии в системе сближающихся молекул

Силы Ван дер Ваальса относят к неспецифическим взаимодействиям и определяют как дальнодействующие. Энергия притяжения молекул друг к другу этого типа снижается с увеличением расстояния между ними и её величина обратно пропорциональна радиусу в шестой степени (r^6).

При сближении молекул (атомов) на расстояние порядка кинетического радиуса, между ними начинают действовать силы отталкивания (обменные) и они резко возрастают. Их называют близкодействующими силами. Энергия отталкивания обратно пропорциональна радиусу в двенадцатой степени (r^{12}) и определяется по уравнению:

$$E_{\text{отт}} = B \cdot r^{-n} = B \cdot r^{-12}, \quad (3.45)$$

где B и n – константы, определяемые из опыта, n может изменяться в интервале 9–25, но чаще $n = 12$.

На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга и образуется устойчивая равновесная система. Потенциальная энергия сближающихся молекул может быть представлена на основе сил Ван дер Ваальса и энергии, развиваемой частицами при их отталкивании:

$$E_{\text{пот}} = E_{\text{прит}} + E_{\text{отт}}. \quad (3.46)$$

По развёрнутой форме потенциальную энергию можно представить в виде:

$$E_{\text{пот}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{отт}}. \quad (3.47)$$

3.6. Уравнение Леннарда–Джонса

При подстановке в уравнение (3.47) выражений (3.33), (3.42), (3.43), (3.45) получится расширенное уравнение для расчёта потенциальной энергии сближающихся молекул:

$$E_{\text{пот}} = - \left(\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{24 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot r^6 \cdot k \cdot T} + \frac{\alpha_A \cdot \mu_B^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot r^6} + \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot I_1 \cdot I_2}{r^6 \cdot (I_1 + I_2)} \right) + \frac{B}{r^{12}}. \quad (3.48)$$

$$E_{\text{пот}} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{24 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot k \cdot T} + \frac{\alpha_A \cdot \mu_B^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0} + \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot I_1 \cdot I_2}{(I_1 + I_2)} \right) + \frac{B}{r^{12}}. \quad (3.49)$$

Силы Ван дер Ваальса (силы притяжения) описываются общей формулой $E_{\text{прит}} = -A/r^6$, тогда выражение в круглых скобках можно обозначить через коэффициент A , и уравнение (3.49) можно представить в упрощённом виде (3.50), которое названо в честь английского физикохимика Леннарда-Джонса (рис. 3.18):

Рис. 3.18. Джон Эдвард Леннард-Джонс (англ. **Sir John Edward Lennard-Jones**,
27.10.1894, Ли –
1.11.1954, Стокон-Трент

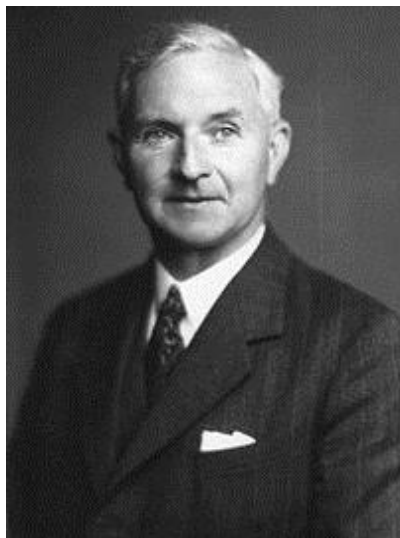
$$E_{\text{пот}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (3.50)$$

где A и B – коэффициенты, которые рассчитываются для каждой пары взаимодействующих молекул или любых частиц.

Уравнение (3.50) называют «потенциал 6–12» или «потенциал Леннарда-Джонса». Знак минус в уравнении (3.50) отражает притяжение молекул друг к другу, а знак плюс – отталкивание. Выражение (3.50) можно записать в общем виде, введя коэффициенты n и m :

$$E_{\text{пот}} = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}, \quad (3.51)$$

где n и m – целые положительные числа.



Потенциал Леннарда-Джонса (потенциал 6–12) представляет простую модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающую зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Эта модель достаточно адекватно передаёт свойства реального взаимодействия сферических неполярных молекул и поэтому широко ис-

пользуется в расчётах, особенно при компьютерном моделировании ММВ различных частиц. Впервые это уравнение для «потенциала 6–12 Леннард–Джонс» предложил в 1924 г.

Зависимость суммарной энергии ММВ ($E_{\text{пот}}$) от расстояния (r по оси абсцисс) можно представить в виде потенциальной кривой с минимумом, как показано на рисунке 3.19. Минимальная потенциальная энергия определяет устойчивое состояние объединения двух частиц, находящихся на равновесном расстоянии друг от друга. На рис. 3.19 кривая ab определяет энергию притяжения сближающихся молекул, кривая cd – отталкивания молекул при сближении на расстояние $r < r_0$ (менее кинетического радиуса). Суммарная кривая cba определяет общее изменение потенциальной энергии при сближении молекул и одновременное взаимодействие аттрактивных и репульсивных сил между молекулами. При сближении молекул, начиная от расстояния $r \gg r_0$, может производиться работа в системе за счёт проявления сил притяжения, которая составляет кинетическую энергию молекул. В точке b аттрактивные и репульсивные силы уравновешивают друг друга. Система из двух молекул на расстоянии r_0 (равновесное расстояние) обладает минимумом потенциальной энергии ($r_0 = r_{\text{min}}$). Для нейтральных молекул потенциальная энергия в совокупности двух молекул может составлять 5–20 кДж/моль, в то время как энергия химических связей может достигать 150–420 кДж/моль.

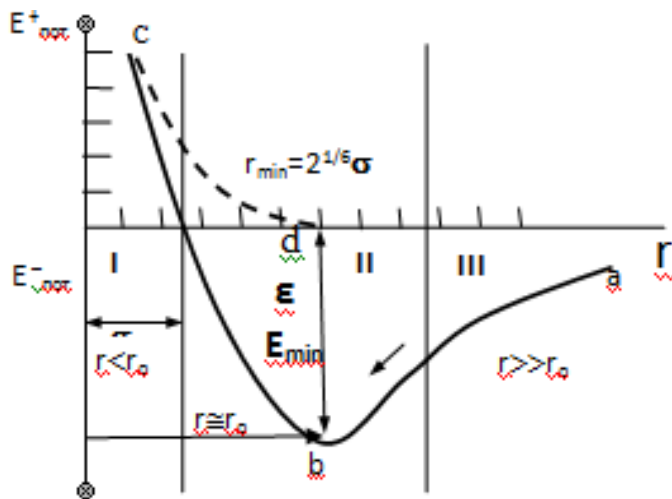


Рис. 3.19. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между их центрами

Величины ϵ и σ – постоянные. Они определяются экспериментально по методу рассеивания молекулярных пучков в газах. Величина ϵ – максимальная энергия взаимодействия (глубина потенциальной ямы), которая достигается при $r_0 = r_{\min}$. Значение $2^{1/6} \cdot \sigma = 1,122 \cdot \sigma$ (рис. 3.17). Величина σ определяет диаметр столкновений молекул и равна тому значению $r_0 = r_{\min}$, при котором $E_{\text{пот}} = \min$. Следовательно, $E_{\text{пот}}^{\min}$ есть потенциальная энергия двух сближающихся молекул на расстояние, равное приблизительно $3 \cdot 10^{-10}$ м, которая определяет устойчивое состояние системы из 2-х молекул. Минимуму потенциальной энергии соответствует расстояние, на котором силы притяжения и отталкивания между молекулами равны.

Зная численные величины ϵ и σ и r потенциал Леннарда–Джонса часто записывается в следующем виде:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.52)$$

где r – расстояние между центрами частиц, ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором изменение энергии взаимодействия становится минимальным.

Величины ϵ и σ являются параметрами вещества. Вид потенциальной кривой показан на рисунке 3.19, минимум на кривой отражён в точке $r_{\min} = \sigma \sqrt[6]{2}$. При больших значениях r молекулы притягиваются, что соответствует $-(\sigma/r)^6$ в формуле (3.52). На малых расстояниях

молекулы отталкиваются друг от друга из-за обменного взаимодействия (при перекрытии электронных облаков молекулы начинают сильно отталкиваться), чему соответствует член $(\sigma/r)^{12}$. Данный конкретный вид потенциала отталкивания, в отличие от потенциала притяжения, не имеет под собой теоретического обоснования. Более обоснованной является экспоненциальная зависимость. Однако потенциал отталкивания Леннарда–Джонса более удобен в вычислениях, так как $r^{12} = (r^6)^2$, что и оправдывает его применение. Рассчитать с достаточной точностью вид кривой $E_{\text{пот}}(r)$ на основе квантовой механики, при огромном разнообразии пар взаимодействующих молекул, не всегда возможно. Поэтому обычно подбирают такую формулу для $E_{\text{пот}}(r)$, чтобы проведенные с её помощью расчёты согласовывались с экспериментом.

Уравнение (3.52) можно получить и другим способом. Численные значения коэффициентов A и B в уравнении (3.50) и (3.51) можно выразить через $E_{\text{пот}}^{\min}$ и равновесное расстояние ($r_0 = r_{\min}$) между двумя сближающимися частицами. Для минимума потенциальной энергии, как следует из кривой потенциальной энергии, справедливы следующие равенства:

$$E(r_0) = -E_{\text{пот}}^{\min}, \quad \left(\frac{\partial E_{\text{пот}}^{\min}}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0. \quad (3.53)$$

Продифференцируем уравнение (3.53) по r и получим выражение первой производной:

$$\frac{\partial E_{\text{пот}}}{\partial r} = \frac{6 \cdot A}{r^7} - \frac{12 \cdot B}{r^{13}}. \quad (3.54)$$

Принимая во внимание условие (3.53), получим:

$$-E_{\text{пот}}^{\min} = -\frac{A}{r_0^6} + \frac{B}{r_0^{12}}. \quad (3.55)$$

$$\frac{6 \cdot A}{r^7} - \frac{12 \cdot B}{r^{13}} = 0. \quad (3.56)$$

Решая эти два уравнения, находим выражение для коэффициента B :

$$B = \frac{A}{2} \cdot r_o^6. \quad (3.57)$$

Подставим (3.57) в (3.55) и получим коэффициент A :

$$-E_{\text{пот}}^{\min} = -\frac{A}{r_o^6} + \frac{A}{2 \cdot r_o^6}, \quad -2 \cdot E_{\text{пот}}^{\min} = -\frac{A}{r_o^6}, \quad A = 2 \cdot E_{\text{пот}}^{\min} \cdot r_o^6. \quad (3.58)$$

Подставляя последнее уравнение (3.58) в (3.57) получим выражение для расчёта коэффициента B :

$$B = E_{\text{пот}}^{\min} \cdot r_o^{12}. \quad (3.59)$$

Уравнение Леннарда–Джонса (3.50) можно преобразовать, подставив в него коэффициенты A (3.58) и B (3.59):

$$E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}}^{\min} = \left[-2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} \right]. \quad (3.60)$$

В уравнение (3.60) вместо равновесного расстояния ($r_o = r_{\min}$) можно ввести значение межмолекулярного расстояния (σ), которое получается из условия $\Delta E_{\text{пот}} = 0$. Следовательно, σ представляет собою сумму Ван дер Ваальсовых радиусов взаимодействующих молекул. С учётом этого расстояния σ уравнение (3.60) может быть представлено в виде функции $E_{\text{пот}}$ от соотношения σ/r :

$$E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}}^{\min} = \left[-2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]. \quad (3.61)$$

Численные величины σ зависят от силы ММВ и их можно найти в справочниках. В качестве примера можно указать, что для воды $\sigma = 0,3166$ нм, а $E_{\text{пот}}^{\min} = 0,65$ кДж/моль. Численные значения $E_{\text{пот}}^{\min}$ и σ для взаимодействия двух разнородных молекул можно рассчитать по эмпирическим формулам:

$$E_{AB} = \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}, \quad \sigma_{AB} = \frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2}. \quad (3.62)$$

Кривые потенциальной энергии полезно применять для анализа свойств растворов и смесей газов, процессов адсорбции и абсорбции молекул на адсорбентах, катализаторах и в жидкостях, при изучении процессов диффузии и массопереноса, при образовании соединений Ван дер Ваальса и других систем. Некоторые параметры энергий ММВ, полярных и неполярных молекул представлены в табл. 3.4. Из анализа табл. 3.4 можно отметить, что дисперсионные силы по своей величине играют основную роль в ММВ. Для неполярных молекул они являются единственными силами ММВ.

С помощью потенциала Леннарда–Джонса можно описывать ММВ только двух молекул. Уже третья молекула, располагающаяся вблизи взаимодействующих двух молекул, изменяет кривую потенциальной энергии. Такие подходы с использованием сложного математического аппарата и мощных вычислительных машин начали уже применять для многочастичных систем. В газах, жидкостях и твёрдых телах в ближнем порядке создаются пространственные группы (полиэдры), содержащие 5, 6, 7, 8 и более частиц, молекул, атомов. В общем случае число частиц можно обозначить как n (число молекул в 1 см^3).

Таблица 3.4

Параметры сил взаимодействия полярных и неполярных молекул

Мо- ле- кула	Поляриза- ция, $\alpha \cdot 10^{24}$, см^3	Дипольный момент, μ , Д	Энергия ионизации, эВ	Энергии взаимодействия молекул, $\text{эрг} \cdot 10^{12}$		
				Ориентац- онного	Индукцион- ного	Диспер- сионного
O ₂	1,74	0	15,8	0	0	57,20
H ₂	9,67	0	—	0	0	6,10
Cl ₂	4,60	0	12,7	0	0	321,0
CO	1,99	0,12	14,3	0,054	0,057	62,5
NH ₃	2.24	1,5	—	84,0	10,0	70,0
HBr	3,58	0,78	13,3	6,2	4,05	176,0

HCl	2,63	1,03	13,7	18,6	5,4	105,0
H ₂ O	1,48	1,84	18,0	19,0	10,0	47,0

Учитывая парные взаимодействия молекул в этих группах уравнение потенциальной энергии для многочастичной группы или молекул в первом приближении можно представить в виде:

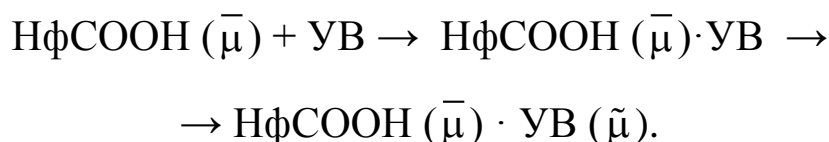
$$E_{\text{пот}} = 1/2 \cdot n \cdot (-A \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-12}). \quad (3.63)$$

3.7. Понятие о реактивном поле

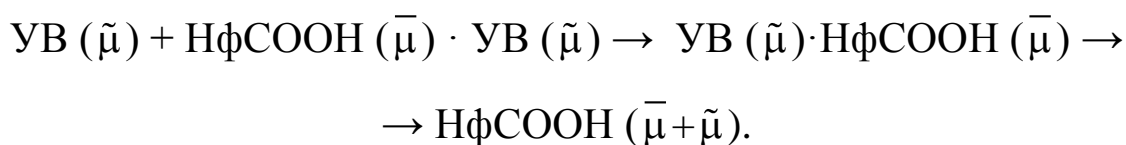
Концепция возникновения реактивного поля в смеси полярных и неполярных веществ важна для понимания физической химии, структуры, строения и поведения чистых жидкостей и растворов. Природа взаимодействия молекул в жидкостях была выяснена только после создания квантовой химии. Математическая основа реактивного поля предложена в квантовой химии, аппарат которого основан на уравнении Э. Шрёдингера. Квантово-химический подход к исследованию реактивного поля развит в работах физикохимика М.В. Базилевского в 1935 году и его сотрудников в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова. Квантово-химический анализ механизмов физико-химических процессов и химических реакций, особенно протекающих в жидкой среде, основан на создании новых методов, учитывающих реактивное поле среды, окружающей молекулы в реагирующих смесях.

Реактивное поле возникает в смесях полярных и слабополярных (неполярных) жидкостях, таких как УВ и нафтенновые кислоты, смолистые соединения и жидкие УВ и др. Рассмотрим пример для смеси жидких углеводородов (УВ) и нафтенновых кислот (НфСООН). Полярные молекулы нафтенновой кислоты ($\bar{\mu}$) воздействуют диполем определённой симметрии и напряженности (H) на молекулы УВ. Определённая симметрия диполя и создаваемое диполем электромаг-

нитное поля определяются симметрией вакантных молекулярных орбиталей. Поле нафтенной кислоты возбуждает молекулярные орбитали в УВ. Это воздействие приводит к поляризации в УВ связей из-за разделения зарядов и появлению (наведению) в них диполя такой же симметрии и, возможно, несколько меньшей напряженности поля (H'):



Молекула УВ в этой системе с индуцированным диполем ($\tilde{\mu}$), в свою очередь, воздействует на полярную молекулу нафтенной кислоты, изменяя её электромагнитное поле, и возбуждает в ней реактивное (ответное) поле:



Процесс появления реактивного поля можно представить следующими стадиями. На первой стадией полярная молекула взаимодействует с молекулой УВ с образованием физического комплекса. На следующей стадии наведённый диполь воздействует на диполь полярной молекулы, повышая его на некоторую величину.

В реальных условиях каждая молекула окружена другими молекулами в составе полиэдров. Реактивное поле создаётся за счёт того, что центральная молекула поляризует окружающие её молекулы, которые создают дополнительное электромагнитное поле. В свою очередь, реактивное поле лигандов оказывает влияние на центральную молекулу. Возникновение реактивного поля в смеси в составе полиэдров разнородного состава приводит к повышению энергии взаимодействия частиц, что выражается в создании более прочных сольватных оболочек у полярных молекул в смеси полярных и слабополярных (неполярных) молекул.

Для расчёта энергии реактивного поля (E_R) использовалась теория диэлектриков, и на её основе была получена формула для оценки E_R в расчёте на 1 моль:

$$E_R = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \frac{(\epsilon_S - 1) \cdot (\epsilon_\infty + 2) \cdot \mu}{(2 \cdot \epsilon_S + \epsilon_\infty) \cdot V_M}, \quad (3.64)$$

где E_R – энергия 1 моль полярного вещества в растворе; знак «–» определяет притяжение молекул, Дж/моль; ϵ_S – статическая электрическая проницаемость; ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная электронной и атомной поляризуемостью молекул; N_A – число Авогадро; V_M – мольный объём, занимаемый 1 моль полярного вещества в изотропной жидкости; μ – дипольный момент полярного вещества.

Из формулы (3.64) следует, что величина энергии реактивного поля возрастает с повышением дипольного момента, числа молекул в смеси и с уменьшением мольного объёма полярных молекул. При разделении смеси полярных и неполярных молекул на составляющие ректификацией необходимо уменьшать величину реактивного поля, а при экстракции, наоборот, повышать его величину.

Вклад в энергию взаимодействия частиц в составе сложных физических соединений различных типов энергии для некоторых веществ представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Параметры сил взаимодействия молекул

Димер	Равновесное расстояние, r , нм	Вклад в энергию взаимодействия димеров, кДж/моль						Теплота испарения, $\Delta H_{\text{исп}}$
		Ориентационный, $E_{\text{ор}}$	Индукционный, $E_{\text{инд}}$	Дисперсионный, $E_{\text{дисп}}$	Специфический, $E_{\text{спец}}$	Отталкивания, $E_{\text{отт}}$	Общая $E_{\text{общ}}$	
(H ₂ O) ₂	0,298	–31,395	–2,512	–2,093	–10,047	25,953	–19,256	439,53
(HF) ₂	0,271	–27,628	–1,674	–1126	–13,395	18,837	–24,865	19,758
H ₃ N-HF	0,261	–107162	–8,372	–2,930	–17,163	66,976	–69,907	–

Сравнивая величину общей энергии ММВ ($E_{\text{общ}}$) с величиной теплоты испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) для димера воды можно отметить значительное их различие. Следовательно, в представленных выше уравнениях (3.33), (3.42), (3.43) были учтены не все виды ММВ.

Для растворов принято считать, что энергия взаимодействия молекул ($E_{\text{общ}}$) в элементарной структурной группе подчиняется принципу аддитивности и равна суммарной энергии взаимодействия отдельных пар молекул.

Экспериментальное сравнение свойств молекул, близких по природе, но отличающихся по структуре, позволяет выявить различия в ряде свойств соединений, что показано в таблице 3.6.

Вещество, которое имеет дипольный момент, занимает меньший мольный объём, чем то же вещество без дипольного момента. Если молекулы жидкости обладают дипольным моментом, то разница между величинами $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{пл}}$ будет более значительной (более широкий диапазон), чем у однотипного вещества, у которого дипольный момент отсутствует.

Следовательно, всегда необходимо иметь в виду, что между полярными молекулами проявляются дополнительные взаимодействия за счёт энергии реактивного поля (E_R). Вследствие возникновения реактивного поля в жидкостях, состоящих из полярных молекул, прояв-

Таблица 3.6

Параметры взаимодействия полярных и неполярных молекул

Жидкость	Дипольный момент, μ , Д	Мольный объём, V , мл	Разница $T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}$, °С	Диэлектрическая проницаемость		E_R , Дж/моль
				ϵ_s	ϵ_∞	
Дихлорэтилен, транс	0	77,28	97,7	2,35	2,35	0
Дихлорэтилен, цис	1,89	77,12	140,4	2,35	9,31	-17,204
Дибромэтилен, транс	0	83,0	114,5	2,47	2,47	0

Дибромэтилен, цис	1,35	82,0	165,5	2,47	7,8	-7,660
Бензол, плоская форма	0	89,4	74,6	2,28	2,28	0
Пиридин	2,25	81,3	157,4	2,28	12,51	-22,772
Величины ϵ_s и ϵ_∞ безразмерные.						

ляются и более сильные взаимодействия. Силы ММВ с реактивным полем более значительны, чем без него.

Например, для жидкого полярного диметиламиноальдегида $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ величина $E_R = -19,4$ кДж/моль. Для слабополярных жидких веществ энергия реактивного поля намного ниже. Энергия реактивного поля для н-октана (C_8H_{18}) равна $-3,45$ кДж/моль.

Полярные соединения создают реактивное поле в нефти, нефтяных фракциях, что затрудняет более чёткое разделение их на узкие фракции. Довольно сильное реактивное поле в нефти создаётся смолами, асфальтенами, гетероатомными соединениями, нафтеновыми кислотами и другими полярными соединениями. Энергия реактивного поля достигает или превышает на 40 % потенциальную энергию ММВ молекул в смеси. Это отражает дополнительный расход энергии при перегонке нефти на фракции и, как следствие, понижает отбор светлых фракций из нефти. При разделении смеси полярных и неполярных молекул на составляющие ректификацией необходимо уменьшать величину реактивного поля (E_R), а при экстракции, наоборот, повышать величину E_R .

3.8. Специфические силы межмолекулярного взаимодействия

Специфические ММВ возникают при возмущении электронов в атомах или в связях атомов в молекулах с их переносом с верхней заполненной молекулярной орбитали (МО) на нижнюю вакантную МО. Взаимодействия, создаваемые специфическими силами, по величине

энергии занимают промежуточные значения между энергиями Ван дер Ваальса и химических связей.

Энергии ММВ определяют экспериментально. Значения их находятся в пределах 20–40 кДж/моль. Эти пределы определяются природой взаимодействующих молекул и отражены в теплотах испарения жидкостей, энтальпиях растворения и разбавления растворов.

К специфическим взаимодействиям относят: водородные связи, комплексы с переносом зарядов, образование органических ионов и радикалов, создание непрочных связей возбуждённых молекулярных и атомных орбиталей и др. Особую роль играет водородная связь в силу её распространенности и важности за счёт участия в создании сложных соединений в окружающей среде и биосфере.

Механизм образования водородной связи имеет частично электростатическую и частично донорно-акцепторную природу. Донорно-акцепторный механизм (координационный механизм) представляет способ образования связи между двумя атомами или группой атомов, осуществляемый за счёт наличия неподелённой пары электронов у атома-донора и свободной орбитали атома-акцептора в молекулах. Термины «донорно-акцепторная связь» или «координационная связь» не совсем корректны, поскольку это не вид химической связи, а лишь теоретическая модель, описывающая особенность её образования.

Донорами электронов являются вещества, атомы которых имеют низкие потенциалы ионизации. К ним относятся спирты, сульфиды, азотистые основания и другие соединения с функциональными группами. Роль акцепторов электронов выполняют соединения с высоким потенциалом ионизации и высоким сродством к электрону, такие как галогены металлов, ароматические, ненасыщенные УВ и другие соединения. В 1887 году Ильинский М.А. (рис. 3.20) и позднее Бекетов Н.Н. (рис. 3.21) высказали утверждение, что водородный атом может соединяться валентной связью лишь с одним атомом при образовании

ковалентной связи типа: —C—H , O—H (рис. 3.22), но в полярных соединениях водород может проявлять себя и в образовании других связей.



Рис. 3.20 Ильинский Михаил Алекс-
сандрович, 01.11.1856, Петербург –
18.11.1941, Боровое Акмолинской
области

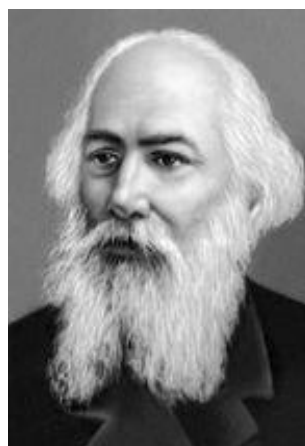


Рис. 3.21 Николай Николаевич Бе-
сандров, 01.01.1827, Пензенская губер-
ния – 30.11.1911, Санкт-Петербург

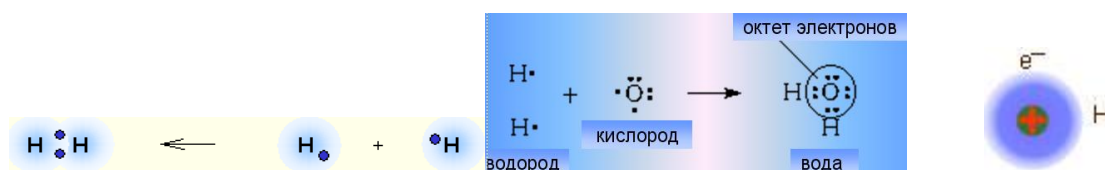


Рис. 3.22. Схемы образования ковалентной связи

Водород при взаимодействии с молекулами O_2 , N_2 , F или другим электроотрицательным атомом участвует в образовании ковалентной связи: при формировании плотность вероятности заряда у атома водорода смещается к O_2 с возникновением положительного заряда у H^+ и он проявляет акцепторные свойства (рис. 3.22, слева). При объединении двух атомов водорода в молекулу H_2 (рис. 3.22, справа) с передачей по одному электрону друг к другу образуется гомомолекулярная связь.

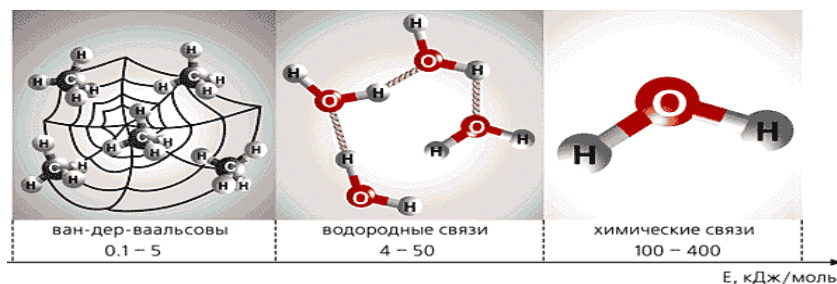
Атом водорода в жидкостях, отдавая свой электрон, остаётся условно в виде ядра без электронов, из-за чего он не испытывает отталкивания от электронной оболочки другого атома или иона, а наоборот, притягивается ею. Но ядро без электронов существовать не

может. Поэтому в жидкостях ион H^+ большей частью не сохраняется в виде самостоятельной частицы, а связывается с другими молекулами. Например, в воде ион H^+ образует ион гидроксония (H_3O^+), с молекулой аммиака – ион аммония (NH_4^+). Это позволяет иону H^+ ближе подходить к другим атомам и вступать во взаимодействия с их электронами, и даже внедряться в их электронные оболочки. Свойства ковалентной химической связи, образованной по донорно-акцепторному механизму, ничем не отличаются от свойств связей, образованных по обменному механизму. Модель донорно-акцепторного механизма существует только в рамках представлений о валентности как о локализации электронной плотности при образовании ковалентных связей (метод валентных схем). В рамках метода молекулярных орбиталей необходимости в подобных представлениях нет. Водород в соединениях с другими атомами (в случаях связи H с атомами O, N, Br может участвовать в образовании гомомолекулярной связи, как и в OH–группе: $H \cdots O$, $HN \cdots H$).

Водородная связь (hydrogen bond) – это своеобразная химическая связь. Она может определяться и как слабая электростатическая связь, при образовании которой протонизированный водород располагается между двумя электроотрицательными атомами: кислорода, азота, фтора, реже хлора, брома и серы. Ее образование обусловлено смещением электронной пары к электроотрицательному атому. Атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, Cl, Br, S).

Водородная связь ответственна за ассоциацию молекул. Это своеобразная форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом.

Водородные связи образуются в том случае, когда в молекулах присутствуют доноры электронов (кислород, азот) в функциональных



группах, в частности, типа $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$, $-\text{CONH}_2$ и акцептор электронов, которым является ионизированный водород. Органические соединения с функциональными группами типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, как правило, образуют комплексы молекул с участием водородной связи разного типа. Энергия водородной связи в таких комплексах составляет 5–30 кДж/моль. Энергии химической связи в молекулах неуглеводородов и углеводородов с функциональными группами и без них, выступающими как акцепторы электронов, изменяются в пределах 350–400 кДж/моль. Обычно водородную связь обозначают точками (или пунктирами) и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи, примерно в 15–20 раз (рис. 3.23).

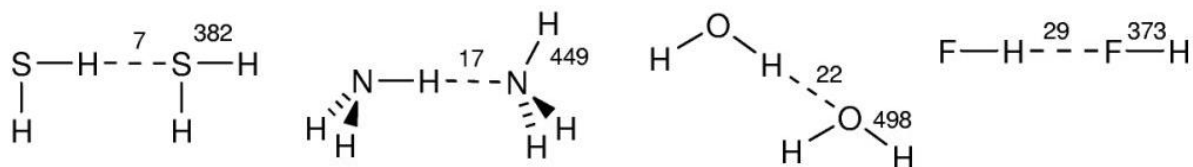


Рис 3.23. Сравнение энергий водородных и ковалентных связей, кДж/моль

Отличительной чертой водородной связи является ее сравнительно низкая энергия: она занимает промежуточное положение между химическими связями и Ван дер Ваальсовыми взаимодействиями, которые удерживают молекулы в твердом или жидком состояниях (рис. 3.24).

Рис. 3.24. Энергии трех типов связи

Согласно современным представлениям, наличие водородных связей между молекулами воды приводит к возникновению так называемых

мых водных кластеров или комплексов. Простейшим примером такого кластера может служить димер воды. В жидком состоянии димеры наиболее устойчивые структуры. Димеры воды и уксусной кислоты можно представить схемами, как это показано на рис. 3.25.

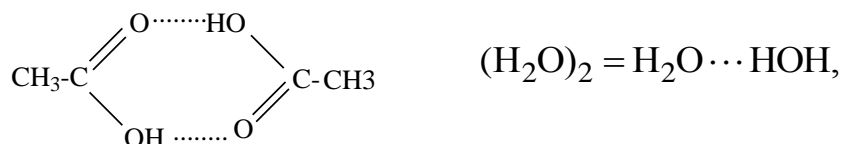


Рис. 3.25. Схемы димеров воды и уксусной кислоты

Из приведенных примеров видно, что за счёт водородной связи объединены две молекулы воды, а в случае уксусной кислоты – две молекулы кислоты с образованием циклической структуры. Энергия водородной связи в димере воды составляет $\approx 20,9$ кДж/моль, что всего на порядок больше, чем характерная энергия теплового движения при температуре 300 К. В то же время энергия ковалентной О–Н-связи в 200 раз больше тепловой энергии. Таким образом, водородные связи относительно слабы и неустойчивы. Предполагается, что они могут легко возникать и исчезать в результате тепловых флуктуаций. Это означает, что вода должна рассматриваться не как «простая» система, состоящая из димеров, а как «связанная жидкость» с псевдокристаллической структурой (рис. 3.26). Вода представляется как сеть молекул, соединённых водородными связями.

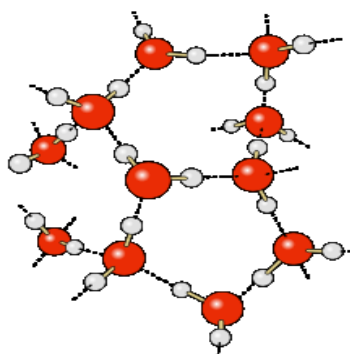


Рис. 3.26. Водородная связь между молекулами воды

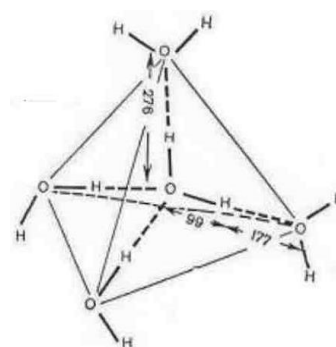


Рис. 3.27. Ассоциация молекул воды в виде тетраэдра

Молекулы воды образуют димеры только при температурах выше 90–95 °С. При низких температурах, ближе к 0 °С, молекулы воды образуют ассоциаты в виде кластеров. Наиболее характерная для связывания молекул воды в ассоциаты тетраэдрическая координация (рис. 3.27).

С повышением температуры молекулы воды стремятся перейти в октаэдр (рис. 3.28), который представляет собой совокупность 2-х тетраэдров.

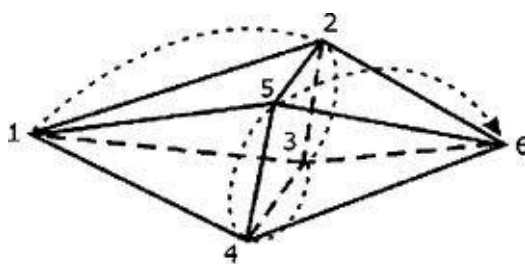


Рис. 3.28. Структурно-динамическая модель октаэдра

Само понятие и термин «водородная связь» ввели В. Латимер и Р. Родебуш в 1920 году для того, чтобы объяснить высокие температуры кипения воды, спиртов, жидкого HF и некоторых других соединений. Сопоставляя температуры кипения родственных соединений H_2O , H_2S , H_2Se , и H_2Te (табл. 3.7), они обратили внимание на то, что вода – член этого ряда – кипит при температуре намного выше той, чем это следует из закономерности.

Таблица 3.7

Температуры замерзания и кипения халькогеноводородов

Соединения подгруппы кислорода	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
Молекулярная масса	130	81	34	18
Температура кипения, $t_{\text{кип}}$, °С	–2	–42	–60	+100
Температура замерзания, $t_{\text{зам}}$, °С	–51	–64	–82	0

Вода должна кипеть при температуре на 200 °С ниже, чем наблюдаемое истинное значение элементов подгруппы кислорода. Именно наличием водородных связей объясняется более высокая температура

кипения воды $\rightarrow +100\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае воды надо затратить дополнительную энергию на разрушение водородных связей. Если бы не было водородных связей, то температуры кипения воды были бы существенно ниже, как это наблюдается у других водородных соединений неметаллов. Водородные связи между молекулами воды препятствуют ее плавлению, повышают его температуру плавления и испарения. Они являются причиной и другого уникального свойства воды – при плавлении твёрдой воды её плотность возрастает. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды. В структуре льда молекулы воды располагаются таким образом, чтобы атомы Н одной молекулы были направлены к атомам кислорода соседних молекул. В кристаллической структуре льда Н-связи образуют объёмную сетку, очень рыхлую ажурную структуру. Вот почему лёд легче жидкой воды. При плавлении льда около 10 % водородных связей разрушается и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объёма воды. Это происходит со всеми веществами. Но, с другой стороны, водородные связи в воде продолжают разрушаться, а это приводит к уменьшению объёма воды. В результате плотность воды изменяется неравномерно. Наибольшее значение (1,00 г/мл) она имеет при температуре $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такова зимняя температура вблизи дна пресноводных водоёмов, где скапливается вода с максимальной плотностью.

Аномальные свойства (высокая теплоёмкость, теплопроводность и др.) наблюдаются не только для воды, но и для многоатомных спиртов, что обеспечивается многочисленными водородными связями. Водородные связи повышают температуру кипения, вязкость и поверхностное натяжение жидкостей ответственны за многие другие уникальные свойства.

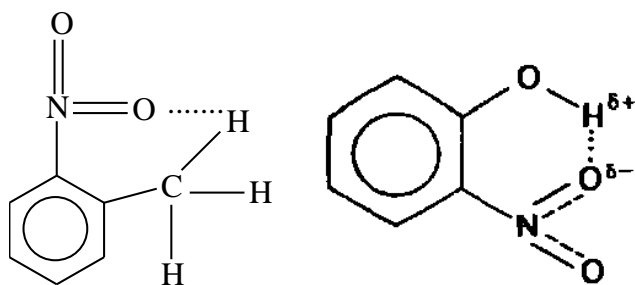
Выделяют следующие типы водородных связей:

- внутримолекулярная или хелатная;
- межмолекулярная или дуплетная;
- цепочечная;
- пространственно-решётчатая и слоистая.

Рассмотрим эти типы водородных связей.

Внутримолекулярная связь возникает в пределах одной и той же молекулы. Появление её в молекуле возможно при одновременном наличии функциональных групп доноров и акцепторов электронов. Например, если в молекуле имеется функциональная группа типа $-\text{NO}_2$ у одного атома углерода (атом кислорода которой является донором электронов) и атом водорода, как акцептор электронов у другого атома углерода, то это приводит к образованию хелатной связи, рис. 3.29.

Водородная связь может создаваться между функциональными группами $-\text{OH}$ и $-\text{OON}$, причём между водородом группы ($-\text{OH}$) и кислородом карбоксильной группы ($-\text{COOH}$) образуется водородный



мостик, что характерно для салициловой кислоты $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, рис. 3.30.

Водородная связь может создаваться в таких молекулах, как нитротолуол ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_3$) или ортоамилфенол, ортометил-нитробензол и в других соединениях, в молекулах которых функциональные группы располагаются по соседству. Енольная форма ацетоук-

Рис. 3.29. Схема внутримолекулярной водородной связи на примере нитротолуола и о-нитрофенола

сусного эфира (рис. 3.31, слева) и ацетилацетона (рис. 3.31, справа) устойчивы за счёт образования внутримолекулярных водородных связей.

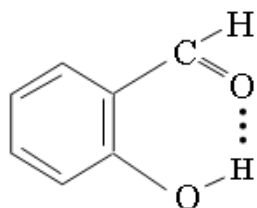


Рис. 3.30. Внутримолекулярная Н-связь в молекуле салициловой кислоты

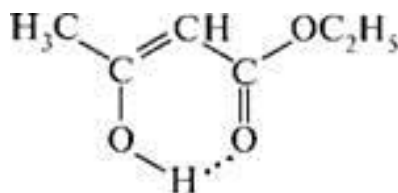
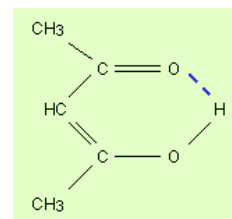


Рис. 3.31. Внутримолекулярная водородная связь в молекулах ацетоуксусного эфира и ацетилацетона



Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент – F, O, N, Cl, Br, S. *Дуплетная* водородная связь образуется при взаимодействии двух молекул, в которых общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объёме. Протон H^+ взаимодействует с неподелённой электронной парой другого атома, обобществляя её. В результате образуется вторая, более слабая связь – водородная. Такой тип Н–связи наблюдается в димерах карбоновых кислот (рис. 3.32) при ассоциации (приводит к повышению температур плавления и кипения) или гидратации спиртов (улучшает растворимость спиртов в воде) (рис. 3.33), взаимодействии феноальдегидов.

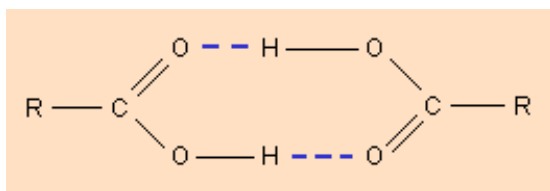


Рис. 3.32. Схема образование межмолекулярной водородной связи при взаимодействии карбоновых кислот

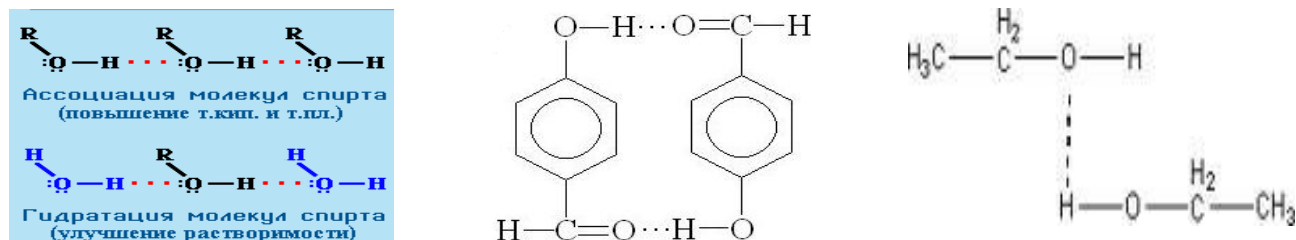


Рис. 3.33. Примеры межмолекулярной водородной связи в ассоциатах и гидратах спиртов и при взаимодействии п-фенолальдегидов, спиртов

Донором электронов являются атомы, имеющие свободную пару электронов у атомов O, N, S в соответствующих соединениях ($=\text{O}$, OH , NO_2 , SH и пр.). Акцептором электронов является протонизированный водород (H^+). Водородные связи могут создаваться и в неводных растворах, в которых на атоме Н возникает частичный положительный заряд и он взаимодействует с донором электронов.

Например, хлороформ (HCl_3) растворяет жирные кислоты, а ацетилен C_2H_2 растворим в ацетоне (рис. 3.34). Ацетилен, находящийся под высоким давлением, очень чувствителен к легким внешним воздействиям и при встряхивании сосуда взрывается. Раствор ацетилена в ацетоне под высоким давлением уже не взрывается, что позволяет его хранить в таком растворе.

Водородные связи между органическим веществом и водой помогают растворению органических веществ в воде. Кислород и азот – классические доноры протонов, благодаря чему некоторые органические вещества, содержащие O и N, могут растворяться в воде.

Цепочечная водородная связь образуется между двумя молекулами, содержащими два разнородных атома, одним из которых является

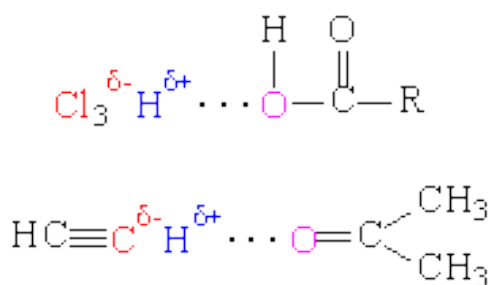


Рис. 3.34. Примеры межмолекулярной водородной связи

водород. Такая связь может создаваться в жидких галогеноводородах, в которых проходят процессы цепочечной полимеризации. Молекулы галогеноводорода создают комплексы из двух молекул, число которых может расти в цепи. Длина цепи увеличивается вследствие проявления между галогеном и водородом Н–связи, рис. 3.35.

Угол между двумя молекулами галогеноводорода равен 140° . Цепочка имеет зигзагообразную форму. Энергия водородной связи (F...H) в этой цепочке составляет 56–116 кДж/моль. Н–связь между молекулами фтороводорода обеспечивает его жидкое состояние при температуре $19,5^\circ\text{C}$.

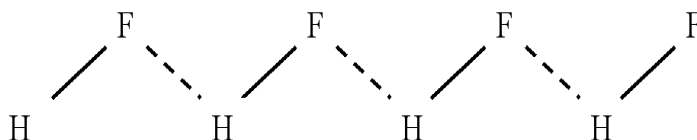
Пространственно–решётчатая и слоистая структуры создаются с помощью водородной связи молекулами с функциональными группами в жидком и твёрдом состояниях. К таким структурам относятся:

- полиэдры (тетраэдры, пирамиды, октаэдры), в которых центральная молекула в чистой жидкости или в растворах может находиться в окружении 4, 5 или 6 других молекул – лиганд;
- ансамбли полиэдров, включающих в своём составе два или более полиэдра;
- ассоциаты и сольваты,
- кластеры, в которых полиэдры расположены в объёме жидкости или твёрдого тела хаотично, создавая на дальних расстояниях аморфную структуру;

Рис. 3.35. Схема цепочечной водородной связи

- элементарные ячейки, в которых полиэдры упаковываются в пространстве в строго упорядоченном расположении.

Борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ упаковывается в слоистую кристаллическую структуру, в которой каждая молекула связана Н–связями с



тремя другими молекулами. Упаковка молекул в слое образует «паркетный» узор, собранный из гексагональных структур, рис. 3.36.

При пониженных температурах молекулы УВ газов состава CH_4 – $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ могут создавать с водой комплексы твёрдых газовых гидратов в форме полиэдров и упаковываются в элементарные ячейки, некоторые формы которых приведены на рис. 3.37.

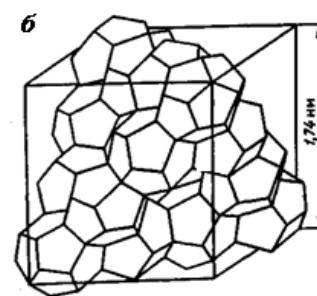
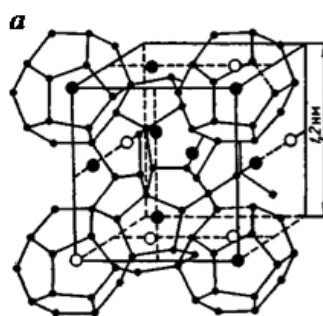
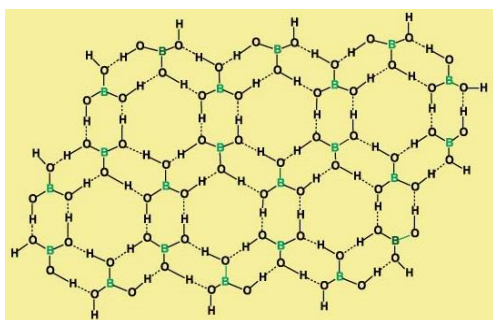


Рис. 3.36. Слоистая структура борной кислоты

Рис. 3.37. Кристаллические решетки газовых гидратов: элементарные ячейки гидрата:

a – структуры I, *б* – структуры II

Твёрдые гидраты являются кристаллическими телами. Они построены из молекул воды, во внутренних пустотах которых размещаются молекулы углеводородных газов. Гидраты углеводородных газов образуют структуры двух типов: I (додекаэдр и тетрадекаэдр) и II (додекаэдр и гексадекаэдр). Соотношение молекул воды и газа в элементарной ячейке зависит от размера молекул газа. Один объём воды в гидрате связывает от 70 до 300 объёмов газа, в зависимости от молекулярной массы газа.

Водородная связь играет исключительную роль в окружающей среде и биосфере. В нефти все представленные типы водородных связей могут создаваться при взаимодействии представителей различных гомологических рядов: углеводородов, асфальтенов, карбенов, смол, гетероатомных соединений, молекул воды в виде ассоциатов, сольватов, ассоциато-сольватов. Даже молекулы *n*-парафиновых углеводо-

родов нефти могут упаковываться в пачечные стэкинг-структуры (пачечные структуры), вокруг которых создаются сольватные оболочки из нисших молекулярных углеводородных соединений.

3.9. Типы растворов, классификация по ММВ

Наиболее распространенным типом растворов являются **жидкие гомогенные системы**, образующиеся при растворении в жидкостях газов и твердых веществ или других жидкостей. **Свойства растворов зависят** от многих факторов, в том числе и от структуры жидких систем (полиэдров), а также от природы растворителя и растворяемого вещества, внешних условий, степени чистоты веществ, **природы и величины ММВ**. В отличие от газовых растворов, в которых расстояния между молекулами значительные (1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объём 22,4 л), то взаимодействием между их составляющими можно пренебречь и считать растворы газов идеальными системами, в которых отсутствуют ММВ.

При внесении растворённого вещества в жидкий растворитель:

- молекулы растворяемого вещества под действием молекул растворителя переходят в раствор;
- вследствие диффузии (или перемешивания) частицы растворённого вещества равномерно распределяются по всему объёму растворителя.

В **жидких системах всегда проявляются ММВ** (рис. 3.38). Учет всех ММВ представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц и тем сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для идеальных растворов.

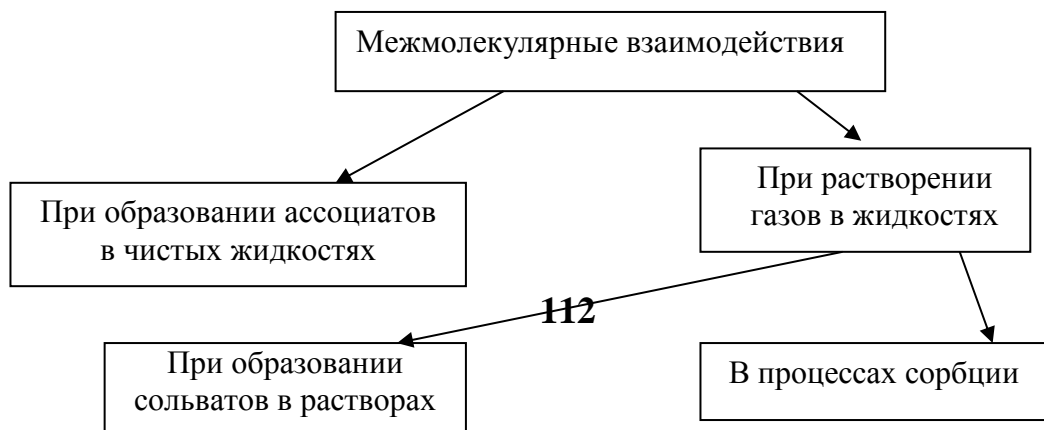


Рис. 3.38. Схема проявления ММВ в растворах

Жидкие растворы по типу межмолекулярных взаимодействий разделяются на **идеальные, предельно разбавленные и реальные** растворы (рис. 3.39).

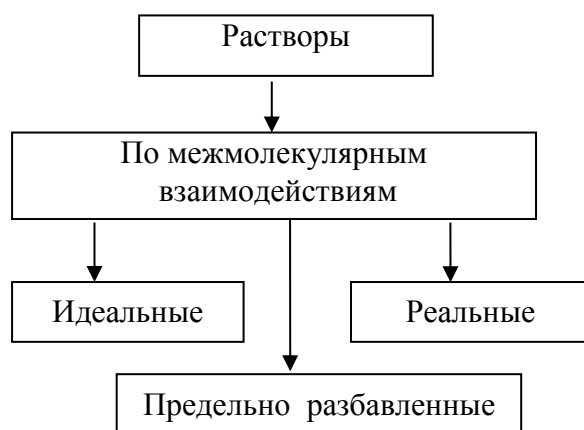


Рис. 3.39. Классификация основных типов растворов по межмолекулярным взаимодействиям

Для удобства графической и математической интерпретаций растворитель будем обозначать индексом (1) или (A), а растворённое вещество (2) или (B).

3.9.1. Идеальные растворы

Идеальными называют растворы, в которых в растворителе присутствовали ассоциаты и в растворе присутствуют сольвато-ассоциаты, но **энергии сил ММВ** (F) между однородными (A–A, B–B) и разнородными (A–B) частицами практически равны и связаны соотношениями:

$$F_{A-B} \cong F_{A-A} \cong F_{B-B}.$$

$$F_{A...A} \neq 0, F_{B...B} \neq 0, F_{A...B} \cong 0, E_{A-B} = (E_{A-A} + E_{B-B})/2. \quad (3.65)$$

Растворы с идеальными свойствами подчиняются закону Рауля, который им был экспериментально найден 1887 году: «При постоянной температуре парциальное давление летучего компонента (p_1) пропорционально его концентрации в растворе, x_1 »:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (3.66)$$

где p_1 – парциальное давление растворителя; p_1^0 – давление (упругость) насыщенного пара чистого растворителя; x_1 – молярная доля растворителя.

Закон Рауля (см. раздел 6) связывает давление насыщенного пара над раствором с его составом. С учётом соотношения (3.66) для идеальных растворов изменение концентрации любого компонента в растворе приводит к пропорциональному изменению его парциального давления в паре над раствором.

Рассмотрим основные **признаки модели идеального раствора**.

1) Особенностью идеальных растворов является то, что в нём растворитель и растворённое вещество подчиняются одним и тем же законам и закону Рауля.

2) Частицы растворенного вещества и растворителя рассматривают как математические точки без размера, поэтому при образовании раствора изменения его объема не происходит ($\Delta_{\text{mix}}V = \text{const}$). Объём 1 моля раствора рассчитывается как аддитивная величина: $V_{\text{ид.см}} = V_1 \cdot x_1 + V_2 \cdot x_2$.

3) Энергии взаимодействия между разнородными частицами (А–В) частицами близки к нулю (3.65), поэтому образование раствора при смешении веществ проходит без изменения теплового эффекта ($\Delta_{\text{mix}}H = 0$), внутренней энергии и теплоёмкости.

4) Степень хаотичности в растворе выше, чем в растворителе и растворённом веществе. Растворение протекает СМП ($\Delta G \downarrow$, $\Delta G < 0$), с возрастанием энтропии ($\Delta_{\text{mix}}S \uparrow$, $\Delta_{\text{mix}}S > 0$), которую можно рассчиты-

вать по уравнению смешения идеальных газов ($\Delta_{\text{mix}}S = -(\partial\Delta G / \partial T)_p$):
 $\Delta_{\text{sol}}S = \Delta_{\text{mix}}S - \Delta S_{\text{исход}}$.

5) Свойства идеальных растворов описываются классическими законами термодинамики: $\Delta_{\text{mix}}G = \Delta H - T\Delta S$, ($\Delta_{\text{mix}}H \cong 0$), $\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta S$.

К идеальным растворам можно отнести смеси сходных по химическому составу веществ: бромбензол – хлорбензол, растворы стереоизомеров, соседи по гомологическому ряду: гексан – гептан, бензол–толуол и др.

Свойства идеальных растворов могут быть вычислены на основе классических законов и теоретических представлений.

3.9.2. Модель предельно разбавленных растворов

Модель предельно (или бесконечно) разбавленных растворов (ПРР) проявляет свойства **идеальных растворов**. ПРР являются идеальными по растворителю, добавление растворителя в такой раствор не вызывает выделения или поглощения теплоты.

В ПРР концентрация растворённого вещества в растворе мала ($x_2 = 0,01-0,02$), поэтому ММВ между его молекулами (В–В) можно пренебречь. Образование сольватов с молекулами растворителя (А–В) в растворе может существовать, когда растворяются твёрдые вещества, хотя и в незначительной степени. Энергии сил ММВ между однородными (А–А, В–В) и разнородными (А–В) частицами связаны соотношениями:

$$F_{A...A} \neq 0, \quad F_{B...B} \cong 0, \quad F_{A...B} \cong 0. \quad (3.67)$$

В бесконечно разбавленных растворах растворитель и растворённое вещество подчиняются различным законам. Модель бесконечно разбавленного раствора очень близка к модели идеального раствора для растворителя, поэтому количественные зависимости для них выводятся на основании приближения к идеальным растворам. Свойства

ПРР также могут быть вычислены на основе теоретических представлений.

3.9.3. Реальные растворы

Особенностью реальных (неидеальных) растворов является то, что в нём растворитель и растворённое вещество подчиняются разным законам. Поведение растворов не подчиняется закону Рауля, и линейная зависимость общего давления пара над раствором от состава нарушается. При смешении веществ образование раствора может проходить с поглощением энергии в форме теплоты ($\Delta_{\text{mix}}H \downarrow$, $\Delta H > 0$ – эндотермический процесс) или с выделением ($\Delta_{\text{mix}}H \uparrow$, $\Delta H < 0$ – экзотермический процесс).

Энтропию смешения веществ с образованием реальных жидких растворов нельзя рассчитать по формуле: $\Delta_{\text{mix}} S \neq -n \cdot R \cdot T \times (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2)$. При образовании раствора происходит изменение его объёма ($\Delta_{\text{mix}} V \neq \text{const}$, $\Delta_{\text{mix}} V \rightarrow \pm, \infty$) и объём раствора нельзя рассчитать как аддитивную величину $V_{\text{реал}} \neq V_1 \cdot x_1 + V_2 \cdot x_2$.

Любое интегральное (макро-, наблюдаемое) свойство раствора нельзя рассчитать по принципу аддитивности: вязкость ($\eta_{\text{mix}} \neq \eta_1 \cdot \nu_1 + \eta_2 \cdot \nu_2$), теплоёмкость и др.

Поэтому свойства реальных растворов нельзя вычислить на основе теоретических представлений, а можно только на основе экспериментальных данных или введением вспомогательных величин в уравнения для идеальных растворов, например, активности вместо концентрации.

3.9.4. Регулярные и атермальные растворы

Среди неидеальных растворов выделяют две группы растворов с относительно простыми свойствами, каждая из которых определяет отклонение от идеальности какого-либо одного из свойств ($\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}S$). То есть существуют классы растворов с незначительными отклонениями от закона Рауля. Такие отклонения удалось экспериментально установить для растворов неполярных (слабополярных) неассоциированных жидкостей. Для таких классов растворов можно сопоставить следующую молекулярно-кинетическую трактовку. Различия в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул в растворе невелико и не сказывается на пространственном распространении молекул в растворе, которое остаётся хаотичным. Такие растворы называются регулярными.

Регулярные называются растворы, в которых изменение энтропии следует формуле смешения идеальных растворов: $\Delta_{\text{mix}}S = -n \cdot R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2)$. В регулярных растворах размеры частиц не сильно отличаются друг от друга, поэтому объём практически не меняется ($\Delta_{\text{см}}V \cong 0$) и его можно рассчитывать по принципу аддитивности. Однако взаимодействием частиц пренебречь нельзя, так как при образовании этих растворов изменение энтальпии отлично от нуля ($\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$). Регулярные растворы имеют отклонения от идеальных по энтальпии. К таким растворам можно отнести: $\text{C}_6\text{H}_6\text{--C}_6\text{H}_{12}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{--CCl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{--CCl}_4$.

Атермальные растворы образуются без изменения выделения или поглощения тепла ($\Delta_{\text{mix}}H = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$). Атермальные растворы образуются слабополярными неассоциированными компонентами с формированием аморфно-решёточной структуры. У атермальных растворов молярные объёмы компонентов резко отличаются по свойствам. То есть физические размеры частиц, составляющих раствор, значительно отличаются друг от друга. Поэтому для этих растворов наблюдается заметное изменение объёма при его образовании ($\Delta_{\text{mix}}V \neq 0$). Расчет изменения энтропии при образовании таких раст-

воров отличается от вычисленного по аддитивной формуле смешения: $\Delta_{\text{mix}} S \neq -n \cdot R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2)$. В этом причина неподчинения свойств этих растворов законам идеальных растворов. Атермальные растворы имеют отклонения от идеальных по энтропии.

Выделение групп атермальных и регулярных растворов оказалось весьма существенным для теории растворов. Свойства атермальных и регулярных растворов успешно интерпретируются и вычисляются на основе представлений решёточной теории, имеющей большое значение для растворов неэлектролитов.

4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Для любой термодинамической системы можно выделить параметры с **экстенсивными свойствами**, значения которых зависят от количества вещества, и **интенсивными свойствами**, такими, как температура, давление, вязкость, молярный объём и др., значения которых не зависят от количества вещества в системе.

Для идеальных растворов экстенсивные свойства определяют **аддитивное** (от лат. additio – прибавляю, относится к сложению) **изменение свойства** раствора при увеличении его массы. К экстенсивным свойствам относят: общий объём раствора, массу, ΔU , ΔH , S , ΔG , ΔA , C_p и др. Значения этих свойств пропорциональны массе системы (Дж/моль, кал/моль). Если массу системы удвоить, то и экстенсивное свойство увеличится вдвое.

Для **реальных** растворов термодинамические и физические экстенсивные свойства ($V_{\text{общ}}$, ΔU , ΔH , S , ΔG , ΔA , C_p) с изменением состава раствора в расчёте на число моль данного компонента в смеси, меняются **неаддитивно**. Эти величины приобретают уже свойства **интенсивных параметров**, так как относятся не к отдельным его компонентам, а ко всему раствору. Поведение реальных растворов связано с **проявлением сил ММВ** между компонентами, разных по величине и природе. Эти взаимодействия определяют отклонения свойств реальных растворов от свойств растворов идеальных. Поэтому расчётными методами, без проведения эксперимента, оценить наблюдаемые (интегральные) свойства растворов невозможно.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимостей (корреляций) равновесных свойств растворов от его состава и свойств компонентов. Эти корреляции в общей форме не должны зависеть от молекулярной структуры растворов и от природы сил ММВ между компонентами растворов.

Парциальное давление, которое представляет собой вклад одного из компонентов в общее давление для системы идеальных газов, ис-

Рис. 4.1. Гилберт (Джилберт) Ньютон Льюис, англ., Gilbert Newton Lewis, 23.10.1875, Уэймут, Массачусетс, близ Бостона – 23.03.1946, Беркли, Кали-

форния – амер. физикохимик, более тридцати раз номинировался на Нобелевскую премию, создал научную школу, среди его учеников двести восемьдесят девять докторов наук и двадцать лауреатов Нобелевской премии



пользуется при определении свойств газовых смесей. Для описания термодинамики растворов также было необходимо ввести и другие аналогичные парциальные величины.

Для оценки **вклада в экстенсивное наблюдаемое свойство раствора** того или иного компонента Г. Льюис (рис. 4.1) в 1907 году предложил ввести понятие **парциальных мольных величин (ПМВ)**.

Введение Льюисом понятия ПМВ имеет математическую основу и выводится по формализованному принципу, опираясь на теорему Эйлера для однородных функций. «Однородной называют такую функцию, при умножении всех аргументов которой на один и тот же произвольный множитель (k) значение функции умножается на этот множитель в некоторой степени (n), называемой показателем или степенью однородности»: $f(kx, ky) = k^n f(x, y)$, где k – множитель, n – показатель однородности – целое число. Например, изменение внутренней энергии системы, состоящей из m частиц, равно сумме изменений всех внутренних энергий этих частиц $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_m$. Если изменение энергии каждой частицы увеличить в k раз, то изменение общей энергии системы тоже увеличится в k раз: $\Delta U = k \cdot \sum \Delta U_m$. Показатель степени при k равен единице. То есть внутренняя энергия является **однородной функцией** от количества вещества **первой степени** ($n = 1$). Это же относится и к другим термодинамическим функциям: ΔU , ΔH , S , ΔA , ΔG , V и др. Например, $\Delta G = f(kn_1, kn_2, kn_3, \dots) = k\Delta G(n_1, n_2, n_3, \dots)$. То есть, изобарный потен-

циал раствора является однородной функцией масс первого измерения.

В химии принято **интегральное свойство раствора** обозначать символом X . Экстенсивное (наблюдаемое или интегральное) свойство ($X_{\text{общ}}$) двухкомпонентного раствора, в котором имеется моль растворителя (n_1) и моль растворённого вещества (n_2), зависит от числа моль (n_1) и (n_2), давления (p) и температуры (T):

$$X_{\text{общ}} = f(n_1, n_2, p, T). \quad (4.1)$$

По теореме Эйлера, учитывая что $X_{\text{общ}}$ является однородной функцией состояния, можно взять полный дифференциал от выражения (4.1) при постоянстве p и T :

$$dX_{\text{общ}} = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \cdot dn_2. \quad (4.2)$$

Частную производную от какой-либо экстенсивной функции состояния системы (X) по числу моль (n_i) i -го компонента при постоянстве давления (p), температуры (T) и числах моль ($n_{j \neq i}$) всех других компонентов в выражении (4.2) Г. Льюис предложил называть **парциальной мольной величиной** (ПМВ). ПМВ свойства i -го компонента принято обозначать символом с верхней чертой \overline{X}_i :

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (4.3)$$

Это определение можно представить в другой форме. **Парциальными мольными величинами** называются частные производные от экстенсивного свойства фазы (объём, изобарный потенциал, энтропия и др.) по количеству компонента при постоянстве p , T и количеству остальных компонентов. Выражение (4.2) можно представить в виде:

$$dX_{\text{общ}} = \overline{X}_1 \cdot dn_1 + \overline{X}_2 \cdot dn_2. \quad (4.4)$$

Парциальной мольной величиной i -го компонента раствора называется отношение **бесконечно малого изменения** свойства раствора при добавлении к нему бесконечно малого количества i -го компонента при постоянстве p , T и числах моль ($n_{j \neq i}$) других компонентов. Если в растворе присутствуют более двух компонентов, то **интегральные величины экстенсивного свойства раствора** (X) будут рассчитываться по выражению:

$$X_{\text{общ}} = n_1 \cdot \bar{X}_1 + n_2 \cdot \bar{X}_2 + \dots + n_k \cdot \bar{X}_k, \quad (4.5)$$

Анализируя выражение (4.5) можно отметить, что понятие ПМВ введено Льюисом для того, чтобы интегральные свойства растворов при p и $T = \text{const}$ можно было рассчитывать по принципу аддитивности.

В общем виде выражение (4.5) можно записать:

$$X_{\text{общ}} = \sum \left(\frac{\partial X_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \cdot n_i = \sum \bar{X}_i \cdot n_i. \quad (4.6)$$

Уравнения (4.5) – (4.6) являются следствием теоремы Эйлера и позволяют в прикладном плане выразить **любое интегральное (наблюдаемое) свойство раствора** ($X_{\text{общ}}$) через парциальные мольные величины и состав раствора (n_1, n_2) или **найти парциальную мольную величину одного компонента**, если известны парциальные мольные величины других компонентов.

Учитывая, что x_1 и x_2 мольные доли двухкомпонентного раствора и $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, а $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, уравнение (4.5) можно преобразовать к виду, пригодному для определения **интегрального свойства одного моль раствора**:

$$X_{\text{общ}} = x_1 \cdot \bar{X}_1 + x_2 \cdot \bar{X}_2, \quad (4.7)$$

где $X_{\text{общ}}$ – интегральное свойство одного моль раствора.

Пример. Определите парциальный мольный объём нитрата ам-

мония (м.м. = 80) в 35%-ном водном растворе, объём которого равен $86,87 \text{ см}^3$, если парциальный мольный объём воды составляет $17,96 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение. Воспользуемся уравнением (4.5) и запишем его для величины объёма раствора: $V_{\text{общ}} = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2$. Подставим в уравнение известные величины: $86,87 = \frac{65}{18} \cdot 17,96 + \frac{35}{80} \cdot \bar{V}_2$ и найдём ПМВ нитрата аммония: $\bar{V}_2 = 50,33 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример. Выразите удельную теплоёмкость водного раствора H_2SO_4 , в котором мольная доля кислоты составляет 0,1, а парциальные мольные теплоёмкости при 298 К равны: для воды $\overline{C}_{\text{вод}} = 77,8 \text{ Дж/моль}$, для кислоты $\overline{C}_{\text{кис}} = 61,7 \text{ Дж/моль}$.

Решение. Общую теплоёмкость раствора можно вычислить по выражению (4.7):

$$C_{\text{общ}} = 77,8 \cdot 0,9 + 61,7 \cdot 0,1 = 76,19 \text{ Дж.}$$

Массу 1 моль раствора можно найти по принципу аддитивности:

$$M_{\text{ср}} = M_1 \cdot n_1 + M_2 \cdot n_2 = 18 \cdot 0,9 + 98 \cdot 0,1 = 26.$$

Удельная теплоёмкость 1 моль раствора будет равна:

$$c = C_{\text{общ}}/M_{\text{р-ра}} = 76,19/26 = 2,93 \text{ Дж/г.}$$

Пример. Общий объём раствора хлористого натрия (см^3), содержащегося в 1,0 кг воды при 25°C описывается выражением: $V_{\text{общ.}} = 1000 + 16,4 \cdot m + 2,5 \cdot m^2 - 1,2 \cdot m^3$. Определите парциальные мольные объёмы компонентов в 1M ($m = 1$) растворе NaCl.

Решение.

$$V_{\text{общ.}} = 1000 + 16,4 \cdot 1 + 2,5 \cdot 1^2 - 1,2 \cdot 1^3 = 1017,7 \text{ см}^3.$$

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right) = 16,4 + 2 \cdot 2,5 \cdot 1 - 3 \cdot 1,2 \cdot 1^2 = 17,8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$V_{\text{общ}} = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2, \quad n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль},$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1017,7 - 17,8}{55,56} = 17,997 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Известно, что термодинамической функцией, применяемой при описании состояния систем с переменным числом частиц, является химический потенциал (μ).

В общем случае химический потенциал может быть определён как приращение любого из термодинамических потенциалов системы при постоянстве их естественных переменных и $n_j \neq n_i$:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (4.8)$$

Льюис **зафиксировал переменные** и в качестве постоянных переменных оставил только **давление и температуру**. Поэтому парциальные молярные величины термодинамических функций нельзя отождествлять с химическим потенциалом. Для соответствующих термодинамических функций парциальные молярные величины имеют следующие выражения:

$$\begin{aligned} \bar{U}_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}; & \bar{H}_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}; & \bar{S}_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}; \\ \bar{A}_i &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}; & \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}; & \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

где \bar{U}_i , \bar{H}_i , \bar{S}_i , \bar{A}_i , \bar{G}_i , \bar{V}_i – парциальные молярные величины: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергии Гельмгольца и Гиббса, молярный объём.

Среди парциальных молярных величин наибольшее значение имеет парциальная молярная **энергия Гиббса**, которая равна химическому потенциалу:

$$\bar{G}_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (4.10)$$

Практическое значение парциальных мольных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами и, термодинамические уравнения при использовании парциальных мольных величин имеют такой же вид, что и уравнения для индивидуальных веществ. Допустим, имеем функцию вида:

$$\bar{G} = \bar{G}(p, T). \quad (4.11)$$

Дифференцируем выражение (4.11) и получим:

$$d\bar{G} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_p \cdot dT. \quad (4.12)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq n_i}}}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_{j \neq n_i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq n_i}} = \bar{V}_i,$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_i, \quad (4.13)$$

получим:

$$d\bar{G} = \bar{V} \cdot dp - \bar{S} \cdot dT. \quad (4.14)$$

Применение парциальных мольных величин к описанию реальных растворов позволяет использовать весь математический аппарат химической термодинамики для выражения любых равновесных свойств растворов, к которым относятся: давление пара над раствором, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора, растворимость веществ, осмотическое давление и др.

4.1. Свойства парциальных мольных величин

1) Парциальные мольные величины **определяют вклад свойства i -го компонента** в любое общее экстенсивное свойство раствора.

2) ПМВ определяют не само свойство как таковое, а **скорость его изменения**. Парциальный мольный объём компонента в растворе данного состава (рис. 4.2) численно равен тангенсу угла наклона касательной в данной точке к кривой зависимости общего объёма от его состава.

3) Парциальные мольные величины изменяются при изменении состава. Из анализа приведённой экспериментальной зависимости (рис. 4.2) следует, что касательные в точках a и b имеют разный наклон. Причём в точке b парциальный мольный объём имеет отрицательное значение. Это означает, что при добавлении компонента A в растворитель в количестве b молей общий объём раствора уменьшится. Поэтому, в отличие от мольных величин, парциальные мольные величины могут принимать любые значения, даже такие, которые немыслимы для мольных величин: отрицательные, положительные, нулевые, бесконечно малые и большие $(-\infty, +\infty)$.

4) Парциальные мольные величины отражают **изменения свойств**, их нельзя отождествлять с соответствующими мольными величинами. Например, добавление 1 моль MgSO_4 к большому объёму воды приводит к уменьшению общего объёма раствора на $1,4 \text{ см}^3$, то есть парциальный мольный объём MgSO_4 в чистой воде равен $-1,4 \text{ см}^3$. Значит парциальная мольная величина i -го

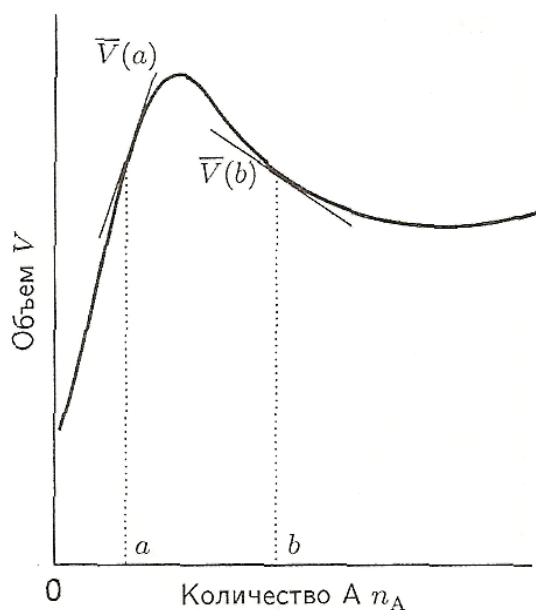


Рис. 4.2. Зависимость изменения общего объёма раствора от количества компонента A

компонента раствора вызывает изменение данного экстенсивного свойства (∂X_i) раствора при добавлении одного моля i -го компонента к бесконечно большому количеству раствора при постоянстве давления и температуры.

Наиболее понятной и наглядно представляемой ПМВ является **парциальный молярный объём**. Для изучения свойств реальных растворов относительно какого-либо i -го компонента добавляют к исследуемому раствору такое количество этого компонента, которое мало влияет на общий состав раствора. Этот i -й компонент можно добавить к раствору двумя способами:

- 1 моль i -го компонента прибавить к очень большому объёму раствора – большое количество раствора указывает на то, что добавление одного моля i -го компонента практически **не меняет состава раствора**;
- добавить очень малое количество этого i -го компонента к раствору конечного объёма.

Допустим, имеется очень большой объём чистой воды при 25 °С. Если к нему добавляется 1 моль воды, то этот объём воды увеличивается на **18 см³**. Выполняется принцип аддитивности. Величина 18 см³ × моль⁻¹ есть молярный объём воды. Однако, если 1 моль воды добавлен к очень большому объёму этанола, то общий объём раствора увеличится только на 14 см³. Не выполняется принцип аддитивности. Величина 14 см³ · моль⁻¹ отражает парциальный молярный объём воды в чистом этаноле.

Причина различного увеличения объёма заключается в том, что объём, занимаемый данным количеством молекул воды, зависит от природы окружающих молекул. Молекулы воды связаны с молекулами этанола не так как между собой, а намного прочнее. Молекулы воды сольватированы, что повышает плотность раствора и снижает общий объём раствора воды в этаноле (рис. 4.3).

Обратите внимание на разные масштабы оси ординат: вода – сле-

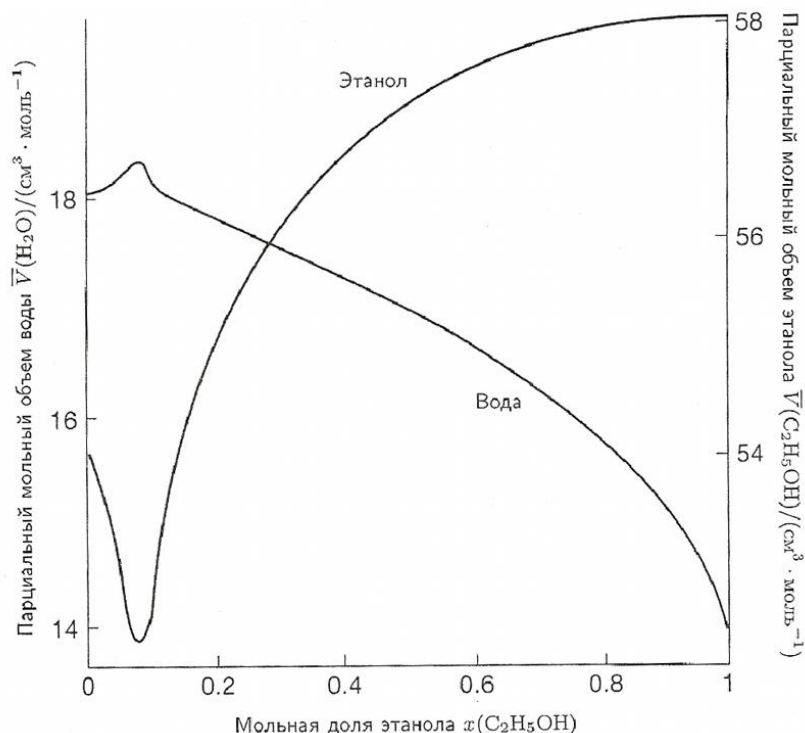


Рис. 4.3. Парциальные молярные объёмы воды и этанола при 25 °С

ва, этанол – справа. Из анализа зависимостей, приведённых на рис. 4.3, видно, что ПМВ в уравнении имеют разные знаки:
 $V_{\text{общ}} = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2$.

Поэтому, если на одной кривой по зависимости свойства от состава имеется максимум, то для 2-го компонента кривая будет иметь минимум для данного состава. Парциальный молярный объём вещества в смеси некоторого состава может быть определен как увеличение (или уменьшение) объёма раствора, которое наблюдается при добавлении 1 моль вещества к бесконечно большому объёму раствора.

5) Парциальные молярные величины зависят **от состава раствора**, являются функцией **количества вещества** в системе. Поэтому при определении численного значения парциальной молярной величины **необходимо указывать состав раствора** и выделять вещество, по которому берётся частная производная.

4.2. Уравнение Гиббса–Дюгема

Как отмечалось выше, ПМВ компонентов в растворе зависят друг от друга, они взаимосвязаны. Изменение ПМВ одного компонента приводит к изменению ПМВ другого (рис. 4.3). Такая взаимосвязь ПМВ определяется **уравнением Гиббса–Дюгема**. Уравнения (4.4), (4.5) и $V_{\text{общ}} = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2$ получены **при условии**, что компоненты добавляются к раствору небольшими порциями и в таком соотношении, чтобы **состав раствора не менялся**. Тогда ПМВ будут оставаться постоянными:

$$X_{\text{общ}} = n_1 \cdot \bar{X}_1 + n_2 \cdot \bar{X}_2. \quad (4.15)$$

Теперь введём ещё одно допущение. Допустим, что у нас **одновременно меняется состав раствора и его количество**. Продифференцируем уравнения (4.15), полагая, что все величины в нём переменные:

$$dX = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2 + n_1 \cdot d\bar{X}_1 + n_2 \cdot d\bar{X}_2. \quad (4.16)$$

Сравним уравнения (4.4 – $-dX_{\text{общ}} = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2$) и (4.16), приравняем правые части этих уравнений, сократим одинаковые слагаемые и получим **уравнение Гиббса–Дюгема**:

$$n_1 \cdot d\bar{X}_1 + n_2 \cdot d\bar{X}_2 = 0. \quad (4.17)$$

Разделим обе части уравнения (4.17) на сумму моль: $n_1 + n_2$. Учитывая, что x_1 и x_2 мольные доли растворителя и растворённого вещества – $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ и $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, получим **уравнение Гиббса–Дюгема (4.18) для одного моль раствора**:

$$x_i \cdot d\bar{X}_1 + x_2 \cdot d\bar{X}_2 = 0. \quad (4.18)$$

Выражение (4.18) в общем виде можно представить в форме суммы произведения числа моль на дифференциал ПМВ для раствора любого состава:

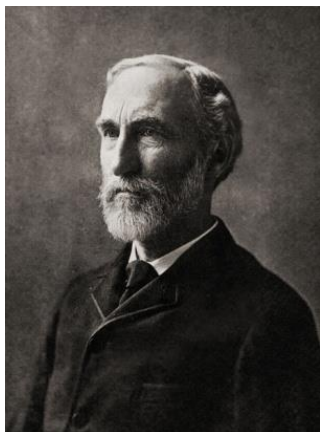


Рис. 4.4. Джозайя Уиллард Гиббс (англ. Josiah Willard Gibbs; 1839–1903) – амер. математик, физик, физикохимик, один из создателей математической теории термодинамики



Рис. 4.5. Пьер Морис Мари Дюэм (Дюгем) (фр. Pierre Maurice Marie Duhem – 10. 06. 1861, Париж – 14.09.1916, Кабрпин) – франц. физик, математик

$$\sum x_i \cdot d\bar{X}_i = 0. \quad (4.19)$$

Уравнение Гиббса–Дюгема имеет большое прикладное значение в термодинамике растворов и может быть использовано для проверки термодинамической согласованности результатов измерений ПМВ. Оно позволяет уменьшить количество экспериментов, необходимых для определения ПМВ компонентов раствора. На основе данных, рассчитанных по уравнению Гиббса–Дюгема для разных температур, можно определить теплоту образования раствора. Для бинарных систем выражение (4.18) позволяет вычислить парциальную мольную величину одного компонента, через парциальную мольную величину другого:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d\bar{X}_1. \quad (4.20)$$

Важное прикладное значение имеет уравнение Гиббса–Дюгема (4.20) для случая, когда ПМВ является химический потенциал, который на основании (4.10) можно записывать в виде символа без верхней черты:

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d\mu_1. \quad (4.21)$$

Химические потенциалы компонентов в газовой фазе представлены в форме:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + R \cdot T \cdot \ln p_1 \quad \text{и} \quad \mu_2 = \mu_2^0 + R \cdot T \cdot \ln p_2. \quad (4.22)$$

Химический потенциал каждого вещества имеет одну и ту же величину во всех фазах, находящихся друг с другом в равновесии. Это положение следует из второго начала термодинамики. Оно позволяет модифицировать уравнение Гиббса–Дюгема и найти связь парциальных давлений веществ в паре, сосуществующим с жидкостью.

4.3. Уравнение Дюгема–Маргулеса

При испарении бинарного раствора между жидкостью и паром устанавливается равновесие. При небольших давлениях парообразную фазу можно рассматривать как смесь идеальных газов, в которой каждый компонент обладает определенным парциальным давлением. Однако парциальное давление компонента в паре определяется, наряду с общим давлением, температурой и **концентрацией** данного **компонента** в растворе. Поскольку для компонента идеальной газовой смеси выполняется соотношение $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$, то можно найти связь между изменениями парциальных давлений обоих компонентов раствора используя соотношения (4.22). Эти соотношения можно продифференцировать, подставить в уравнение (4.21), и привести к общему знаменателю, разделив обе части на dx_1 :

$$x_1 \cdot d \ln p_1 / dx_1 = -x_2 \cdot d \ln p_2 / dx_1 \quad (4.23)$$

или

$$d \ln p_1 / d \ln x_1 = d \ln p_2 / d \ln x_2.$$

где p_1 и p_2 – парциальные давления компонентов в паре над раствором; x_1 и x_2 – мольные доли компонентов в жидкости.

После интегрирования получим выражения:

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d \ln p_1 \quad \text{или} \quad d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot d \ln p_2,$$

$$x_1 \cdot d \ln p_1 + x_2 \cdot d \ln p_2 = 0. \quad (4.24)$$

Модифицированные уравнения (4.23) и (4.24) известны под названием уравнения **Дюгема–Маргулеса** (Pierre Duhem and Max Margules). Уравнения справедливы для равновесий жидкость–пар в областях, далеких от критических при условии $T = \text{const}$, и подчинении паров законам идеальных газов. Уравнения могут применяться для проверки опытных данных о парциальных давлениях компонентов в паре над раствором, а также для расчёта зависимостей вида $p_1 = f(x)$ по экспериментальным данным, полученным для $p_2 = f(x)$. Вместо парциальных давлений в выражение (4.24) можно подставить осмотическое давление или другие параметры. Для неидеальной газовой смеси это уравнение запишется в форме:

$$d \ln f_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d \ln f_1, \quad (4.25)$$

где f_1 и f_2 – летучести компонентов в газовой фазе.

Пример. Вычислите изменение парциальной мольной энтропии сероуглерода (CS_2) при образовании смеси «сероуглерод (1) – хлороформ (2)», содержащей 0,3 мольных доли сероуглерода. При 293 К парциальное давление паров сероуглерода над раствором равно 151 гПа, равновесное давление паров над чистым сероуглеродом равно 404 гПа, изменение парциальной мольной энтропии сероуглерода при смешении компонентов равно –1046 Дж/моль.

Решение.

$$\Delta \bar{G}_1 = \Delta \mu_1 = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_1}{p_1^o} \right) = 8,314 \cdot 293 \cdot 2,3 \cdot \lg \left(\frac{151}{404} \right) = -2403 \text{ Дж/моль}.$$

$$\Delta \bar{S}_1 = (\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{G}_1) / T = \frac{-1046 + 2403}{293} = 4,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Величина 4,6 Дж/моль·К и есть изменение парциальной мольной энтропии сероуглерода при образовании раствора указанного состава.

Величина $\Delta \bar{S}_1 > 0$, следовательно, процесс образования данного раствора протекает самопроизвольно.

4.4. Методы определения парциальных молярных величин

Парциальные молярные величины бинарных систем можно определить аналитическими и графическими методами.

Аналитический метод. Экспериментально определяют экстенсивное свойство раствора при различном числе моль растворенного вещества (n_2) при постоянных T , p и числе моль раствора. Зависимость экстенсивного свойства раствора от n_2 выражают эмпирическим уравнением в виде полинома:

$$X = a + b \cdot n_2 + c \cdot n_2^2 + d \cdot n_2^3 + \dots \quad (4.26)$$

Парциальную мольную величину \bar{X}_2 определяют дифференцированием уравнения (4.26) по n_2 при постоянстве величин p , T , n_i :

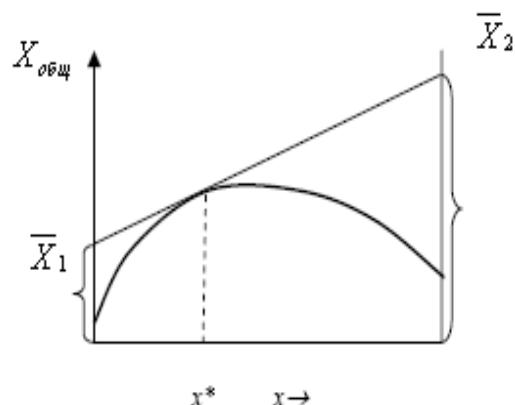
$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} = \bar{X}_2 = b + 2 \cdot c \cdot n_2 + 3 \cdot d \cdot n_2^2 + \dots \quad (4.27)$$

При подстановке в это уравнение значения n_2 находят искомую величину \bar{X}_2 для данного состава. Аналитический метод является наиболее точным, но трудоёмким. Однако использование компьютерных программ позволяет широко пользоваться этим методом.

Графические методы. Парциальные мольные величины можно определить графически по **методу отрезков, тангенсу угла наклона касательной к кривой** для заданного состава n_2 или n_1 , или методом **графического интегрирования**.

Метод отрезков. Для двухкомпонентной смеси общее свойство раствора описывается уравнением (4.4) $\rightarrow X_{\text{общ}} = x_1 \cdot \bar{X}_1 + x_2 \cdot \bar{X}_2$. Уравнение определяет графический метод расчёта парциальных мольных величин, получивший название **метода отрезков** (рис. 4.6). Определение значений \bar{X}_1 и \bar{X}_2 для бинарного раствора проводят на

Рис. 4.6. Иллюстрация метода отрезков



основе экспериментальных данных, обработав которые, строят графическую зависимость общего свойства раствора ($X_{\text{общ}}$) от состава (x^* – мольная доля одного из компонентов).

В точке, отвечающей заданному составу, проводят касательную к кривой, которая при пересечении с осями ординат (оси ординат промасштабированы, см. рис. 4.3) при $x_1 = 1$ и $x_2 = 1$, даёт соответственно парциальные мольные величины \bar{X}_1 и \bar{X}_2 .

Аналогично можно рассчитать парциальные мольные объёмы растворённых компонентов, если экспериментально определить зависимость общего объёма раствора ($V_{\text{общ}} \rightarrow V_{\text{общ}} = x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2$) от состава (мольной доли растворённого вещества x_2) с последующей аппроксимацией полученных данных подходящей функцией (рис. 4.7).

Если задать состав раствора точкой c , которая определяет концентрацию компонента x_2 , и провести касательную к кривой acb заданного состава в точке c , отрезки, отсекаемые на осях ординат дадут значения парциальных мольных величин объёмов растворителя (\bar{V}_1) и

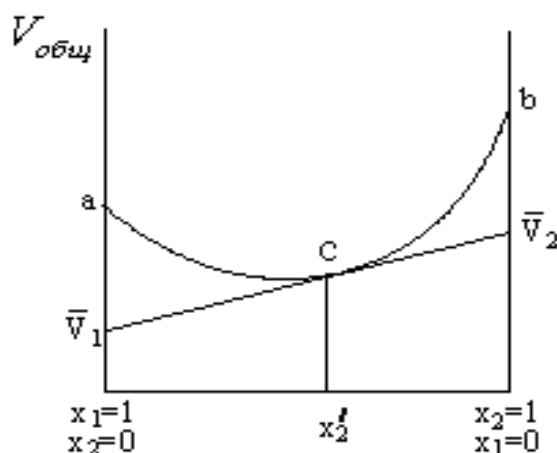


Рис. 4.7. Иллюстрация метода отрезков на примере объёма раствора

растворённого вещества (\bar{V}_2) для заданного состава раствора:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V_{\text{общ}}}{\partial x_2} \right)_{p,T}, \bar{V}_1 = V_{\text{общ}} - x_2 \cdot \left(\frac{\partial V_{\text{общ}}}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (4.28)$$

Метод отрезков имеет сравнительно небольшую точность, однако он позволяет найти одновременно ПМВ первого и второго компонента при составе, отвечающем точке касания.

Определение \bar{X}_2 по тангенсу угла наклона касательной. Если известны свойства растворов термодинамической или физической функции $X_{\text{общ}}$ от числа моль растворённого вещества (n_2) (рис. 4.8), при p и $T = \text{const}$.

Построив зависимость $X_{\text{общ}} = f(n_2)$, можно получить кривую, наклон которой в любой точке (для раствора любого состава) даёт значение величины \bar{X}_2 . Парциальная мольная величина отражает скорость изменения интегрального свойства раствора от состава и геометрически она определяется как tg угла наклона касательной. Тангенс угла изменяется от каждой точки состава. Угловым коэффициентом касательной к кривой на графике в координатах $(X_{\text{общ}}, n_2)$ равен парциальной мольной величине \bar{X}_2 ($\bar{X}_2 = \text{tg} \alpha$) в растворе заданного состава. По точности метод уступает аналитическому методу, но является более наглядным.

Метод графического интегрирования. На практике используется метод графического интегрирования определения ПМВ одного компонента, когда соответствующая величина другого компонента

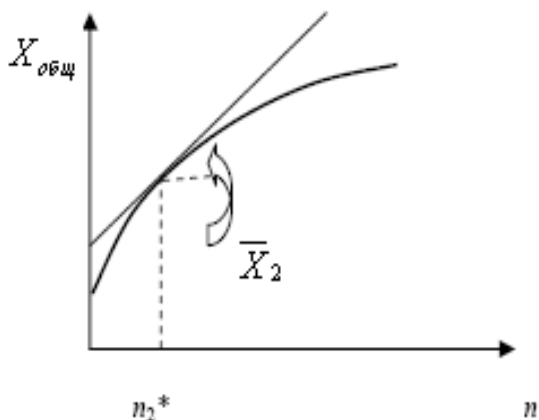


Рис. 4.8. Зависимость общего свойства раствора от количества растворённого вещества

известна. Для определения ПМВ одного компонента по известным значениям ПМВ второго используют уравнение **Гиббса–Дюгема** (4.20), с помощью которого выражают ПМВ первого компонента $d\bar{X}_1$. Для этого уравнение Гиббса–Дюгема интегрируют и приводят к следующему виду:

$$\int d\bar{X}_1 = - \int \frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2 \rightarrow \bar{X}_1' = X_1' - \int \frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2. \quad (4.29)$$

При графическом интегрировании известное значение \bar{X}_2 откладывают по оси абсцисс, а отношение мольных долей x_2/x_1 по оси ординат. Численное значение интеграла находят по графику, построенному в координатах $x_2/x_1 = f(\bar{X}_2)$ (рис. 4.9). Площадь заштрихованной фигуры на графике равна величине интеграла $\int \frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2$.

Таким образом, с помощью парциальных мольных величин можно использовать **математический аппарат** химической термодинамики для составления термодинамических уравнений, отражающих любые равновесные свойства реальных растворов.

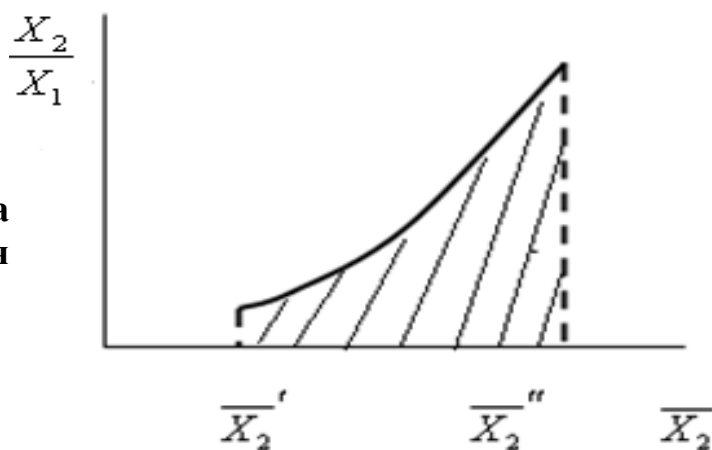


Рис. 4.9. Иллюстрация метода графического интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема

5. РАСТВОРЫ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Газообразное состояние вещества определяется большими расстояниями между частицами и слабым взаимодействием между ними. Всякий газ, приведенный в соприкосновение с жидкостью, будет в ней растворяться. Растворение газа в жидкости – это явление проникновения молекул газа между молекулами жидкости (рис. 5.1).

Растворимость газа в жидкости (**абсорбция**) определяется способностью чистого газового компонента или смеси газов образовывать с жидкостью гомогенные растворы. Абсорбция (лат. absorptio – поглощать) – поглощение сорбата всем объёмом жидкости или процесс переноса газа через поверхность жидкости массопередачей в её объём. Обратный процесс – **десорбция** – выделение газа из объёма жидкости с переносом его через поверхность в объём газовой фазы. Различают **физическую** и **химическую абсорбцию** (хемосорбцию).

Физическая абсорбция определяется взаимодействием молекул растворителя и поглощаемого газа на основе сил Ван дер Ваальса, при котором происходит распределение молекул газа в объёме жидкости за счёт диффузии или броуновского движения. В случае физической абсорбции обычно газообразные вещества могут быть вновь извлечены из абсорбента посредством его нагревания.

Газы могут растворяться в жидкостях с образованием растворов при следующих условиях:

- жидкость имеет свободную поверхность для контакта с газом;
- индивидуальный газ находится под давлением насыщенного пара (p_i^0), а в смеси под парциальным давлением (p_i);

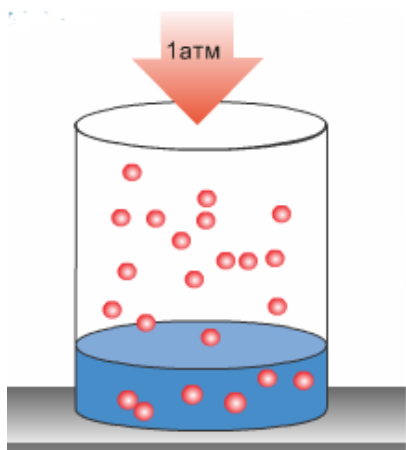


Рис. 5.1. Схема проникновения молекул газа в объём жидкости

- система газ – жидкость находится при постоянной температуре;
- химический потенциал газа над поверхностью жидкости ($\mu_{\text{г}}$) выше химического потенциала газа в объёме жидкости ($\mu_{\text{г}}^{\text{ж}}$), то есть $\mu_{\text{г}} > \mu_{\text{г}}^{\text{ж}}$.

5.1. Закон Генри и Генри–Дальтона

От чего же зависит растворимость газа и сколько газа может раствориться в жидкости? Ответ на эти вопросы дали английские ученые – физикохимики Генри и Дальтон в 1803 году. Они выяснили, что давление растворенного газа в первую очередь зависит от внешнего давления. Газ будет растворяться в жидкости до тех пор, пока давление растворенного газа не сравняется с давлением окружающей среды. Закон Генри описывает процесс растворения молекул газа в объёме жидкости при сравнительно невысоких давлениях и в отсутствие химического взаимодействия между ними. Генри (рис. 5.2) экспериментально обнаружил в 1801 году, что «Количество растворённого в жидкости газа прямо пропорционально его давлению над раствором при постоянной температуре».

Количество газа, растворённого в единице объёме раствора, называется **растворимостью**. Растворимость газа можно выразить различными способами: количеством единиц объёма ($\text{м}^3/\text{м}^3$) или массы газа (г/л), в форме мольной концентрации (моль/л), мольной доли растворенного газа ($x_{\text{г}}$), массовой доли, моляльности (m_i), при помощи коэффициента растворимости (α).



Рис. 5.2. Уильям Генри, William Henry, 12.12.1774, Манчестер – 02.09.1836, близ Манчестера, англ. физикохимик

Полученные Генри экспериментальные закономерности в 1802–1803 годах звучали и в другой формулировке «Масса газа, растворенного в жидкости, пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости».

Аналитически по **закону Генри** растворимость индивидуального газа пропорциональна общему давлению газа над раствором, без учёта давления насыщенного пара жидкости (растворителя):

$$\frac{V_{\Gamma}}{V_{\text{ж}}} = K_{\Gamma} \cdot p; \quad \frac{m_{\Gamma}}{m_{\text{ж}}} = K_{\Gamma} \cdot p; \quad (5.1)$$

где K_{Γ} – константа Генри, 1/Па, 1/бар, 1/атм; p – общее давление, Па, бар, атм.

Если в жидкости растворяется смесь газов, то выражение закона **Генри** является частным случаем общего закона **Дальтона** (рис. 5.3) и зависит от упругости газа, производящего давление на жидкость. Упругость газа или давление насыщения – это энергия (давление), которая удерживает газ в растворенном состоянии.

То есть, растворимость каждого газового компонента в жидкости будет пропорциональна его **парциальному давлению (p_i)** над раствором:

$$\frac{V_{\Gamma_i}}{V_{\text{ж}_i}} = K_{\Gamma_i} \cdot p_i; \quad \frac{m_{\Gamma_i}}{m_{\text{ж}_i}} = K_{\Gamma_i} \cdot p_i; \quad (5.2)$$

где V_{Γ_i} – объём i -го растворённого газа при данной температуре, м³; $V_{\text{ж}}$ – объём жидкого растворителя, м³; m_{Γ_i} – масса i -го растворённого газа, кг; K_{Γ_i} – константа Генри i -го компонента, 1/Па; p_i – парциальное давление i -го газа над поверхностью жидкости, Па.

Рис. 5.3. Джон Дальтон, John Dalton, 06.09.1766, Камберленд, Англия – 27.07.1844, Манчестер, англ. провинциальный учитель-самоучка, физикохимик



Отношение $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ есть объёмная доля газа в жидкости и по закону Авогадро её величина равна мольной доле, значит то выражение закона Генри–Дальтона можно представить в виде:

$$x_i = K_{\text{Г}i} \cdot p_i, \quad (5.3)$$

где x_i – мольная доля растворённого i -го газа в жидкости- растворителе.

Закон Генри–Дальтона справедлив при малых давлениях газовой фазы – до 1–12 МПа. При растворении газов в жидкостях посредством физической абсорбции образуются растворы, свойства которых подчиняются растворам с идеальными свойствами (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Количество воздуха, растворенного в воде при различных давлениях и температуре 25 °С

Абсолютное давление, атм	1	2	3	4	5	6
Объем растворенного в воде воздуха, г/кг	0,023	0,045	0,068	0,091	0,114	0,136

Закон Генри констатирует достаточно простой факт: чем выше давление газа над поверхностью жидкости, тем труднее растворенному в ней газу высвободиться. Это логично, с точки зрения молекулярно-кинетической теории, поскольку молекуле газа, чтобы вырваться на свободу с поверхности жидкости, нужно преодолеть энергию соударений с молекулами газа над поверхностью. Чем выше давление над поверхностью и, как следствие, большее число молекул в

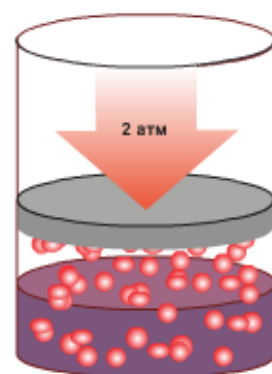


Рис. 5.4. Иллюстрация системы, в которой давление растворённого газа будет равняться 2 атм.

приграничной области, тем сложнее растворённой молекуле преодолеть этот барьер (рис. 5.4). Если внешнее давление увеличить до 2-х атмосфер, то и давление растворенного газа будет равняться 2 атмосферам. Жидкость снова перейдет в состояние равновесия или полного насыщения.

Из уравнений (5.1–5.3) следует, что единицы измерения константы Генри (k_{Γ}) определяются выбором единиц давления и концентрации растворённого газа. Коэффициент пропорциональности (k_{Γ} – константа Генри), входящий в уравнения законов Генри и Генри–Дальтона (5.1–5.3) на физическом уровне отражает коэффициент растворимости газа (α), который определяет количество растворённого газа в растворе при данных термобарических (p, T) условиях:

$$\alpha = (V_{\Gamma}/V_{\text{ж}})_{p, T}, \quad (5.4)$$

где α – коэффициент растворимости газа – коэффициент Бунзена, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Коэффициент растворимости газа (α) показывает, какое количество газа (V_{Γ}) растворяется в единице объёма жидкости ($V_{\text{ж}}$) при данном внешнем давлении:

$$\alpha = \frac{V_{\Gamma}}{V_{\text{ж}} \cdot p}. \quad (5.5)$$

Выражение для константы k_{Γ} через растворимость α можно получить из уравнения Менделеева–Клапейрона, преобразовав его к виду:

$$p_{\Gamma} \cdot V_{\Gamma} = \frac{m_{\Gamma}}{M_{\Gamma}} \cdot R \cdot T, \text{ выразив массу газа } m_{\Gamma} = \frac{p_{\Gamma} \cdot V_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma}}{R \cdot T} \text{ и подставив в}$$

выражение: $\frac{m_{\Gamma}}{V_{\text{ж}}} = K_{\Gamma} \cdot p_{\Gamma}$. С учётом (5.4 $\rightarrow \alpha = (V_{\Gamma}/V_{\text{ж}})_{p, T}$) получим выражение:

$$\frac{p_{\Gamma} \cdot V_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma}}{V_{\text{ж}} \cdot R \cdot T} = K_{\Gamma} \cdot p_{\Gamma}, \quad K_{\Gamma} = \alpha \cdot \frac{M_{\Gamma}}{R \cdot T}. \quad (5.6)$$

Из уравнения (5.6) следует, что **константа Генри (k_{Γ})** не зависит

от давления в определённом его интервале, а растворимость газа зависит от давления.

Пример. Растворимость метана в воде определяется коэффициентом Бунзена (α). Рассчитайте константу Генри метана, который находится под давлением 1 атм, при $T = 273$ К и $\alpha = 0,05563$ л/л.

Решение. Растворимость метана в воде подчиняется закону Генри: $\alpha_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4}$. Количество моль метана, растворённого в воде при $T = 273$ и $p = 1$ атм, можно рассчитать по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$\alpha_{\text{CH}_4} = \frac{p \cdot \alpha}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 0,05563}{0,082 \cdot 273} = 2,485 \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л.}$$

Константа Генри будет равна: $K_{\text{CH}_4} = \alpha_{\text{CH}_4}/p_{\text{CH}_4} = 2,485 \cdot 10^{-3}/1 = 2,485 \cdot 10^{-3}$, моль/л·атм.

Зная, что для ПРР при невысоких давлениях, к которым относятся растворы газов в жидкостях, для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворённого газа закон Генри, выражение (5.3 $\rightarrow \rightarrow x_i = K_{\text{Г}i} \cdot p_i$) можно представить в виде, аналогичном закону Рауля. Для этого выражения (5.3) перепишем через растворимость:

$$p_i = k'_{\text{Г}i} \cdot x_i. \quad (5.7)$$

Введем в (5.7) последовательно замену: $x_2 = \alpha_2 \cdot p_2$; $p_2 = x_2 / \alpha_2$; и $1/\alpha_2 = k'_{\text{Г}2}$, тогда:

$$p_2 = k'_{\text{Г}2} \cdot x_2. \quad (5.8)$$

Константу пропорциональности ($k'_{\text{Г}2}$) также называют константой Генри ($k'_{\text{Г}2} \approx K_{\text{Г}}$), но она определяет не растворимость газа в воде, а константу распределения газа между жидкой и паровой фазами. В законе Рауля константой пропорциональности является давление пара чистого растворителя или давление насыщенного пара растворителя (p_1^0). В законе Генри константа пропорциональности ($k'_{\text{Г}2}$) не имеет физического смысла парциального давления чистого растворенного

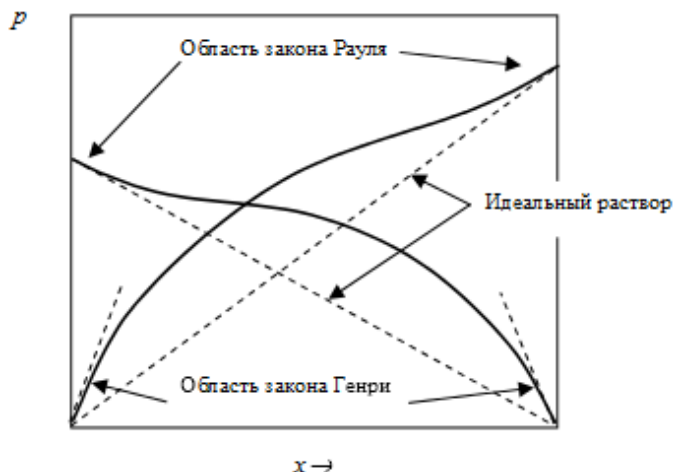


Рис. 5.5. Иллюстрация изотерм давления пара в системе газ – жидкость

вещества, поскольку закон Генри – закон для бесконечного разбавленного раствора и его экстраполяция на конечные концентрации недопустима.

Закон применим лишь в области невысоких давлений, приобретая при этом характер предельного закона, то есть $k'_{r2} = \lim (p_2/x_{2/ж})$ при $x_{2/ж} \rightarrow 0$, рис. 5.5.

Константы Генри-Дальтона при данной температуре для индивидуальных газов постоянны. Значения их приводятся в справочниках по термодинамическим свойствам газообразных веществ, некоторые значения которых приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Константы Генри некоторых газов для воды при 298 К

Газ	H ₂	He	Ar	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃
K _г , Па /(моль/дм ³)	1228	2649	662	1610	756,7	29,76	56,9

Закон Генри справедлив в отсутствие процессов диссоциации и ассоциации молекул растворённого газа. Иначе закон Генри следует применять отдельно к каждому роду молекул, концентрации которых не произвольны, а связаны между собой законами химического равновесия и могут быть выражены через общую концентрацию газа в растворе. В этом случае общая концентрация газа уже сложным обра-

зом связана с давлением газа над раствором. Однако в ряде случаев пропорциональность сохраняется, и тогда закон Генри остается справедливым.

Различие в растворимости определяется взаимным влиянием отдельных газов друг на друга в газовой фазе и взаимным влиянием растворенных газов в жидкой фазе. При низких давлениях, когда взаимное влияние отдельных газов невелико, закон Генри справедлив для каждого газа, входящего в газовую смесь.

5.2. Термодинамический вывод аналитического выражения закона Генри

Термодинамическим методом можно получить на основе уравнения Гиббса–Дюгема аналитическое выражение закона Генри:

$$x_1 \cdot d\mu_1 + x_2 \cdot d\mu_2 = 0, \quad (5.9)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли растворителя и растворённого газа; μ_1 и μ_2 – химические потенциалы растворителя и растворённого газа.

Химические потенциалы можно определить по следующим выражениям:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + R \cdot T \cdot \ln p_1 \quad \text{и} \quad \mu_2 = \mu_2^0 + R \cdot T \cdot \ln p_2, \quad (5.10)$$

где p_1 и p_2 – парциальные давления растворителя и растворённого газа.

Продифференцируем выражение (5.9) и получим первые производные от химических потенциалов с разделёнными переменными:

$$d\mu_1 = R \cdot T \cdot d \ln p_1 \quad \text{и} \quad d\mu_2 = R \cdot T \cdot d \ln p_2. \quad (5.11)$$

Подставим производные (5.11) в исходное уравнение Гиббса–Дюгема (5.9):

$$x_1 \cdot R \cdot T \cdot d \ln p_1 + x_2 \cdot R \cdot T \cdot d \ln p_2 = 0. \quad (5.12)$$

Выделим $d \ln p_2$ и получаем уравнение для системы газ–жидкость:

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d \ln p_1. \quad (5.13)$$

Так как $d \ln p_1 = dp_1 / p_1$, то это уравнение преобразуем к виду:

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{dp_1}{p_1}. \quad (5.14)$$

Парциальное давление пара с идеальными свойствами для растворителя можно определить по закону Рауля:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1. \quad (5.15)$$

Продифференцируем выражение (5.15) по x_1 ($dp_1 = p_1^0 \cdot dx_1$), разделим переменные ($dp_1 / dx_1 = p_1^0$) и подставим в (5.14):

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{p_1^0 \cdot dx_1}{p_1^0 \cdot x_1} = -\frac{dx_1}{x_2}. \quad (5.16)$$

Введём преобразование: $x_1 = (1 - x_2)$ и перепишем (5.16):

$$d \ln p_2 = -\frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1 - x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2. \quad (5.17)$$

Тогда выражение (5.14) примет вид:

$$d \ln p_2 = d \ln x_2. \quad (5.18)$$

Возьмём неопределённый интеграл от выражения (5.18) с введением константы интегрирования $\ln k'$, где $k' \approx k_{\Gamma}$ – константа Генри:

$$\int d \ln p_2 = \int d \ln x_2 + \ln k', \quad \ln p_2 = \ln x_2 + \ln k'. \quad (5.19)$$

После потенцирования выражения (5.19) получаем уравнение закона Генри:

$$p_2 = k_{\Gamma 2} \cdot x_2. \quad (5.20)$$

На основе уравнения (5.20) можно сформулировать **закон Генри**:

«При постоянной температуре парциальное давление летучего (газообразного) компонента (p_2) прямо пропорционально его мольной доле в жидкости (x_2)».

Единицей измерения константы Генри k_H в уравнении (5.20) является давление. Эта формулировка закона Генри применима для условия, когда растворенное газообразное вещество проявляет большую упругость пара (p_2^0), по сравнению с упругостью пара жидкого растворителя ($p_2^0 \gg p_{p-p}^0$). При этом оба вещества раствора (газ и жидкость) химически инертны.

В процессе растворения газов в жидкостях происходит значительное уменьшение объёма газа над поверхностью раствора. Повышение давления над раствором, согласно принципу Ле Шателье–Брауна, приводит к увеличению количества растворённого газа в жидкости. Принцип Ле Шателье гласит: «Внешние воздействия, выводящие термодинамическую систему из состояния устойчивого равновесия, вызывают в ней протекание процессов, которые уменьшают влияние этих внешних возмущений». Реакцию системы на эти воздействия качественно определил в 1884 году Ле Шателье (франц. химик Анри Луи Ле Шателье, 1850–1936 г), и обосновал в 1887 году немецкий физик Карл Фердинанд Браун (1850–1918 г.). Закон Генри справедлив для предельно разбавленных растворов, в которых молекулы газов слабо взаимодействуют с молекулами растворителя. Следовательно, растворы с плохо растворимыми газами в жидкостях лучше подчиняются закону Генри, чем растворы, в которых газы хорошо растворяются. Например, растворимость нефтяных газов (C_2 – C_4) в нефти не вполне следуют закону Генри. Чем больше в составе нефтяных газов углеводородов, тем сильнее проявляются отклонения их растворимости от закона Генри. Растворы газов в жидкостях могут иметь положительные и отрицательные отклонения от свойств идеальных растворов (рис. 5.6).

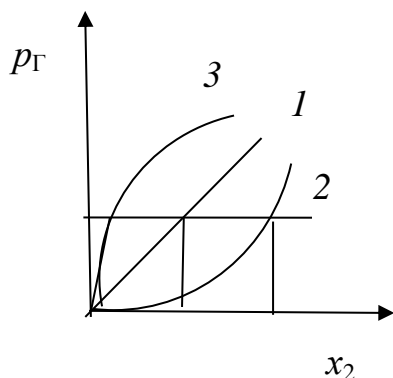


Рис. 5.6. Зависимость растворимости газов в жидкости от давления:

1 – идеальный раствор: НВг в C_6H_6 , O_2 в H_2O ; 2 – раствор с отрицательными отклонениями: CH_4 в $n-C_6H_{14}$; 3 – раствор с положительными отклонениями: H_2 в H_2O , раствор H_2S в анилине

Из анализа зависимостей, приведённых на рис. 5.6, можно отметить, что газы, молекулы которых слабо взаимодействуют с молекулами растворителя (кривая 3), в растворах показывают положительные отклонения от свойств идеального раствора и, наоборот, газы молекулы которых хорошо взаимодействуют с молекулами растворителя, отрицательные отклонения (кривая 2). В водных растворах положительные отклонения характерны для неполярных газов – H_2 , Ar , N_2 .

Теория идеальных растворов позволяет определить сущность основных законов и явлений при растворении газов и на её основе выявить различного типа отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных.

5.3. Уравнение Кричевского – Казарновского

В области **высоких давлений** (выше 1,2–1,4 МПа), когда свойства газового раствора неидеальны, в выражение закона Генри–Дальтона вместо давлений подставляют **фугитивности**:

$$f_G/K_G = x_G \quad \text{и} \quad f_G = \gamma_f \cdot p_G, \quad (5.21)$$

где f_G – фугитивность (летучесть) газа; γ_f – коэффициент фугитивности, зависящий от p и T .

При высоких давлениях изменение объёма раствора становится

значимым, и для расчёта количества растворённого газа в жидкости используют формулу **Кричевского–Казарновского**:

$$\ln \frac{f_{\Gamma}}{x_2} = \ln K + \frac{\bar{V} \cdot (p_p - p_1^0)}{R \cdot T}, \quad (5.22)$$

где \bar{V} – парциальный мольный объём растворённого газа; p_p , p_1^0 – давление газа над раствором и давление над чистым растворителем; x_2 – мольная доля газа в жидкости.

В общем случае количество газа, растворённого в жидкости, **зависит от давления, температуры, природы растворяемого газа, природы растворителя, концентрации солей и других примесей в растворе.**

5.4. Влияние температуры на растворимость газов в жидкостях

Жидкости в ближнем порядке имеют упорядоченное строение, то есть в них среднестатистически создаются полиэдрические структуры. В механизме процесса растворения газа в жидкости можно выделить следующие стадии:

- диффузия молекул газа из объёма к поверхности жидкости;
- соударение молекул газа с полиэдрами на поверхности жидкости;
- разрушение полиэдров жидкости в поверхностном слое молекулами газа с поглощением энергии;
- взаимодействие молекул газа с молекулами жидкости в поверхностном слое и в объёме;
- координация молекул газа с молекулами жидкости с образованием первой и других координационных сфер вокруг молекул газа, а также полиэдров разнородного состава, с выделением энергии в объём жидкости;

- диффузия полиэдров в объём или эстафетная передача молекул газа от полиэдра к полиэдру;
- разрушение полиэдров с выделением свободных молекул газа, переходящих из раствора в объём над раствором.

Первые две стадии требуют небольшой затраты энергии, а стадии по синтезу разнородного по составу полиэдра сопровождаются выделением энергии в форме теплоты. Поэтому при обычных давлениях растворение газа в жидкости является экзотермическим процессом, протекает с выделением теплоты. В соответствии с правилом Ле Шателье–Брауна: «Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса» и количество растворённого газа в жидкости будет уменьшаться (рис. 5.7–5.8 и табл. 5.3). Из анализа приведённых зависимостей (рис. 5.8) следует, что растворимость O_2 в воде ($\alpha = 0,03144$) примерно в два раза выше, чем N_2 ($\alpha = 0,01572$) г/см³ при 273 К. Воздух, растворённый в воде, примерно в два раза более богат кислородом, чем воздух атмосферы. Это определяет возможность жизни биоорганизмов в воде, то есть для водорослей, рыб и животных.

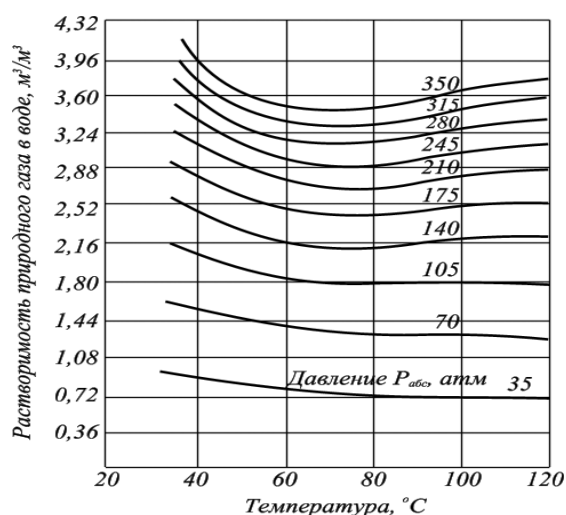


Рис. 5.7. Зависимости растворимости природного газа в пресной воде от температуры при различных давлениях

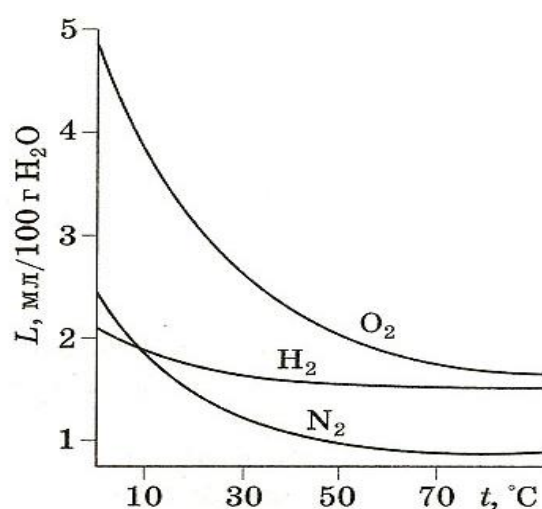


Рис. 5.8. Зависимость растворимости газов в воде от температуры

Коэффициент растворимости некоторых газов в воде

Газ	Растворимость газа в 100 мл воды, мл		Газ	Растворимость газа в 100 мл воды, мл		
	При 0 °С	При 20 °С		При 0 °С	При 20 °С	При 90 °С
Водород	2,15	1,8	Диоксид углерода	171	87,8	
Кислород	4,9	3,1	Хлор	461	236	
Азот	2,35	1,5	Аммиак	1300	710	240
Метан	5,5	3,3	Хлористый водород	400		

Если между газом и растворителем нет химического взаимодействия, то концентрация растворённого газа в жидкости сравнительно мала (табл. 5.3, столбик слева).

Полярные газы CO_2 , HCl , NH_3 химически взаимодействуют с водой, например: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}_a$, то в начальный период времени растворимость газов велика (табл. 5.3), и не подчиняется закону Генри. Однако уже в насыщенном растворе равновесная растворимость может следовать закону Генри.

При повышении температуры, но постоянном давлении растворимость углеводородов в воде меняется по кривым с минимумом. С увеличением температуры растворимость углеводородов в воде вначале уменьшается (рис. 5.9), достигает минимума, а затем снова возрастает. В достаточно большом количестве растворов **растворимость газов в жидкостях с повышением температуры снижается**, что является следствием экзотермических процессов. Закономерность уменьшения раство-

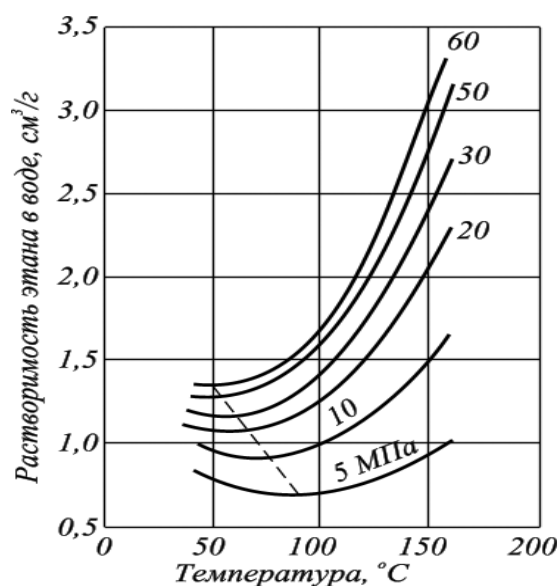


Рис. 5.9. Зависимости изменения растворимости этана от температуры

римости газов в жидкостях с повышением температуры (в области невысоких температур) и увеличения растворимости газов в жидкостях при их охлаждении находится в согласии с принципом Ле Шателье, поскольку процесс растворения газов в жидкостях сопровождается выделением тепла.

Иногда, при растворении благородных газов в некоторых органических растворителях наблюдается поглощение раствором энергии в форме теплоты, и в этом случае нагревание способствует увеличению растворимости газов в жидкости.

5.5. Аналитическая зависимость растворимости газа в жидкостях от температуры

Аналитическую зависимость растворимости газа в жидкостях от температуры можно получить методом сравнения химических потенциалов газа, находящегося над поверхностью жидкости и в объёме раствора, при равновесном состоянии системы ($p, T = \text{const}$), рис. 5.10, справа. Равновесие в системе определяется равенством химических потенциалов газа в газовой (μ_{Γ}^o) и жидкой (μ_{Γ}^p) фазах:

$$\mu_{\Gamma}^o = \mu_{\Gamma}^p. \quad (5.23)$$

Химический потенциал для газовой фазы зависит только от температуры: $\mu_{\Gamma}^o = f(T)$, а для растворённого газа – от температуры и мольной доли газа в растворе (x_2): $\mu_{\Gamma}^p = f(x_2, T)$. Тогда, равенство (5.23) может быть представлено в форме:

$$\mu_{\Gamma}^o(T) = \mu_{\Gamma}^p(x_2 \cdot T). \quad (5.24)$$

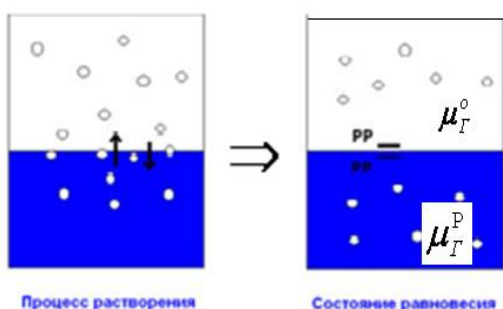


Рис. 5.10. Равновесие в системе газ – жидкость

Химический потенциал является термодинамической функцией и тогда равенство (5.24) можно дифференцировать по T и x_2 :

$$\left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}^p}{\partial T}\right)_{p, x_1, x_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}^p}{\partial x_2}\right)_{p, T, x_1} \cdot dx_2 = \left(\frac{\partial \mu_p^o}{\partial T}\right)_{p, x_1, x_2}. \quad (5.25)$$

Химический потенциал газа в растворе определяется по формуле:

$$\mu_{\Gamma}^p = \mu_p^o + R \cdot T \cdot \ln x_2, \quad (5.26)$$

а производная по x_2 от уравнения (5.25) будет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}^p}{\partial x_2}\right)_{p, T, x_1} = \frac{R \cdot T}{x_2}. \quad (5.27)$$

Производные от химических потенциалов по температуре можно преобразовать в парциальные мольные энтропии:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}^p}{\partial T}\right)_{p, x_1, x_2} = -\bar{S}_{\Gamma}^p, \quad \left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}^o}{\partial T}\right)_{p, x, x_2} = -\bar{S}_p^o, \quad (5.28)$$

где \bar{S}_{Γ}^o и \bar{S}_{Γ}^p – парциальные мольные энтропии газа над жидкостью и газа в раствор.

Подставим (5.28) в (5.26) и получим зависимость растворимости газа от T :

$$-\bar{S}_{\Gamma}^p + \frac{R \cdot T}{N_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\Gamma}^o. \quad (5.29)$$

Выделим производную и получим следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{S}_{\Gamma}^p - \bar{S}_{\Gamma}^o}{R \cdot T} \cdot x_2. \quad (5.30)$$

После простого преобразования (5.30) получим выражение с разделёнными переменными:

$$\left(\frac{\partial x_2}{x_2 \cdot \partial T}\right)_p = \frac{\bar{S}_{\Gamma}^p - \bar{S}_{\Gamma}^o}{R \cdot T}. \quad \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{S}_{\Gamma}^p - \bar{S}_{\Gamma}^o}{R \cdot T} \cdot x_2. \quad (5.31)$$

По принципу существования энтропии Р. Клаузиуса разность энтропий для термодинамически обратимого процесса растворения газа в жидкости будет равна теплоте (приведённая теплота) его растворения, делённой на температуру:

$$\Delta \bar{H}_r^p / T = \bar{S}_r^p - \bar{S}_r^o. \quad (5.32)$$

Подставим (5.32) в (5.31) и получим логарифмическую зависимость растворимости газа от температуры:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_r^p}{R \cdot T^2}. \quad (5.33)$$

Для процесса растворения газа в жидкости при обычных условиях величина $\Delta \bar{H}_r^p < 0$ (экзотермический процесс идёт с выделением теплоты), поэтому $\frac{d \ln x_2}{dT}$ и с повышением температуры растворимость газа в жидкости уменьшается в области невысоких температур (рис. 5.11). В области высоких температур первая производная от логарифма x_2 выше нуля $\frac{d \ln x_2}{dT} > 0$ и растворимость газа в жидкости с повышением температуры увеличивается (рис. 5.11). Температура минимальной растворимости газов зависит от давления, как показано на рис. 5.11. Кроме того, температура минимальной растворимости различных УВ газов в воде возрастает с увеличением размера молекулы газа. Коэффициент растворимости нефтяных газов в воде изменяется в широких пределах и достигает величин $4-5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$.

В уравнении (5.33) можно разделить переменные и проинтегрировать полученное выражение в интервале от x_1 до x_2 и от T_1 до T_2 , что позволит получить уравнение зависимости растворимости газа в жидкости от температуры в явном виде:

$$d \ln x_2 = -\frac{\Delta \bar{H}_r^p}{R \cdot T^2} \cdot dT. \quad (5.34)$$

Выражение (5.34) можно проинтегрировать в интервале от x_1 до

x_2 и от T_1 до T_2 при условии, что $\Delta H_{\Gamma}^P = \text{const}$:

$$\int_{x_1}^{x_2} d \ln x = - \frac{\Delta H_{\Gamma}^P}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} \cdot dT. \quad (5.35)$$

Завершая интегрирование, получим:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{\Delta H_{\Gamma}^P}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.36)$$

В небольшом температурном интервале теплота растворения ($\Delta H_{\Gamma}^{\text{раст}}$) практически постоянна и натуральный логарифм растворимости газа в жидкости линейно зависит от величины, обратной температуре ($1/T$). Выражение (5.36) можно привести к общему знаменателю:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{\Delta H_{\Gamma}^P \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}. \quad (5.37)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать изменение энтальпии растворения газа в жидкости по опытным данным, и по известному значению ΔH_{Γ}^P и x_1 при T_1 – количество растворённого газа при x_2 и T_2 . Изменение энтальпии растворения газа в жидкости при различных температурах можно определить по величине растворимости (α) или по значениям констант Генри.

Пример. Даны значения констант Генри (моль/л·атм) для растворимости кислорода в воде при температурах ($T_1 = 273,15$ К и $T_2 = 282$ К): $K_1 = 0,04889$, $K_2 = 0,03802$. Рассчитайте изменения энтропии растворения кислорода в воде.

Решение. Воспользуемся выражением (5.37) $\rightarrow \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} =$

$$= \frac{\Delta H_{\Gamma}^P \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}.$$

$$\ln \frac{0,03802}{0,04889} = \frac{\Delta H_{\Gamma}^P \cdot (282 - 273,15)}{8,314 \cdot 273,15 \cdot 282}. \quad \Delta H_{\Gamma}^{\text{раст}} = -17883,3 \text{ Дж/моль}.$$

Изменение энтропии получено со знаком минус, это означает, что процесс растворения O_2 в воде является экзотермическим.

5.6. Теплоты растворения, виды

Для удобства изучения процессов растворения газа в жидкости представлены следующие определения и виды теплоты растворения.

Интегральная теплота растворения газа ($\Delta H_{\text{ин}}^{\Gamma}$) определяется количеством теплоты, которое выделяется при растворении 1 кмоль газа в жидкости с образованием раствора концентрации (c_x).

Молярной теплотой растворения ($\Delta H_{\text{м}}^{\Gamma}$) называется количество теплоты, которое выделяется при растворении газа в одном кг-моль раствора с образованием раствора концентрации ($c_{\text{м}}$). **Теплотой бесконечного разведения раствора** называется количество теплоты, которое выделяется при разведении раствора газа в жидкости от концентрации c_x до $c_x = 0$, то есть $\Delta H_{\text{раст}}^{\Gamma} = 0$.

Связь между теплотами растворения определяется уравнениями:

$$\Delta H_{\text{м}}^{\Gamma} = c_x \cdot \Delta H_{\text{ин}}^{\Gamma}, \quad (5.38)$$

$$\Delta H_{\text{раст}}^{\Gamma} = \Delta H_{\text{раст}}^0 - \Delta H_{\text{ин}}^{\Gamma}. \quad (5.39)$$

Дифференциальная теплота растворения ($\Delta H_{\text{дф}}^{\Gamma}$) равна количеству теплоты, которое выделяется при растворении газа в одном кг-моль газа в бесконечно большом количестве раствора.

Дифференциальная теплота разбавления ($\Delta H_{\text{дфр}}^{\Gamma}$) равна количеству теплоты, которое выделяется при растворении газа в одном кг-моль растворителя в бесконечно большом количестве раствора. Связь между теплотами растворения устанавливается следующими уравнениями:

$$\Delta H_{\text{дф}}^{\Gamma} = \Delta H_{\text{м}}^{\Gamma} + (1 - c_x) \cdot d\Delta H_{\text{м}}^{\Gamma} / dc_x, \quad (5.40)$$

$$\Delta H_{\text{дфр}}^{\Gamma} = \Delta H_{\text{м}}^{\Gamma} - c_x \cdot (d\Delta H_{\text{м}}^{\Gamma} / dc_x). \quad (5.41)$$

Эти выражения можно использовать для пересчёта значений теплот растворения газа в жидкостях или разведении растворов растворителем.

5.7. Влияние природы газов и жидкостей на растворимость

При изучении закономерностей растворения газов в жидкостях можно пользоваться эмпирическим правилом: «Подобное лучше растворяется в подобном». Природа газа значительно влияет на его растворимость. Например, гелий практически нерастворим в воде, тогда как аммиак растворим в воде очень хорошо, как показано в табл. 5.4. Природа растворителя также сильно влияет на растворимость газов в жидкостях. В таблицах 5.5 и 5.6 приведены значения α по растворимости кислорода и азота в полярных растворителях, при этом расчёте объём газа был приведён к нормальным условиям.

Таблица 5.4

Количество объемов газа, растворяющегося в одном объеме воды при температуре 293 К и давлении 1 атм

Газ	NH ₃	HCl	SO ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	He
Коэффициент растворимости (α), л/л	1300	500	80	1,7	0,05	0,024	0,009

Растворимость кислорода в пропиловом спирте в 10 раз выше, по сравнению с водой. Растворимость N₂ в этилацетате также почти в 10 раз выше, чем в воде.

Таблица 5.5

Коэффициент α кислорода в различных растворителях

Растворитель	Коэффициент растворимости, α
Вода	0,028
Этанол	0,144
Пропанол	0,208

Таблица 5.6

**Количество объемов азота, растворяющегося в одном объеме
растворителя при температуре 298 К и давлении 1 атм**

Растворитель	Вода	Нитробензол	Бензол	Ацетон	Этилацетат
Объём N ₂	0,016	0,063	0,116	0,146	0,173

Можно отметить, что растворимость азота в ацетоне и этаноле почти в 10 раз превышает его растворимость в воде, а в толуоле – в 8 раз выше, чем в воде. Неорганические полярные газы CO, CO₂, SO₂, NH₃, HCl и др. лучше растворяются в воде (табл. 5.6), а УВ газы (C₂H₆, C₃H₈ и др.) в жидких углеводородах и нефти.

Степень растворения УВ газов зависит от полярности жидкостей. Слабополярные жидкие УВ хорошо растворяют углеводородные газы состава C₂–C₄. Растворимость УВ газа в нефти тем выше, чем ниже критическая температура кипения жидкого углеводорода и ниже критическое давление. Можно мольную долю растворённого газа представить законом Генри в жидкой фазе:

$$x_2 = K \cdot p_i \quad \text{или} \quad x_2 = \frac{p}{p_i^0}, \quad (9.42)$$

где p – общее давление; p_i^0 – условное критическое давление газа при данной температуре, при которой газ находится в состоянии жидкости.

Пример. Для сжиженного метана при $T = 298$ К критическое давление равно (p^0) 320 атм. Тогда мольная доля (x_2) при этой температуре и давлении $p = 1$ атм, будет равна: $x_2 = 1/320 = 0,00027$. Опытным было найдено, что растворимость метана в жидком н-гексане выше чем в ксилоле: в н-гексане $x_2 = 0,0031$, а в ксилоле $x_2 = 0,0026$. Для этана величина p^0 составляет 42 атм при $T = 298$ К. Тогда $x_2 = 1/42 = 0,024$, а в жидком н-гексане $x_2 = 0,017$.

Такой метод позволяет проводить оценочные расчёты растворимости газов и в жидких растворителях разной природы. Раствори-

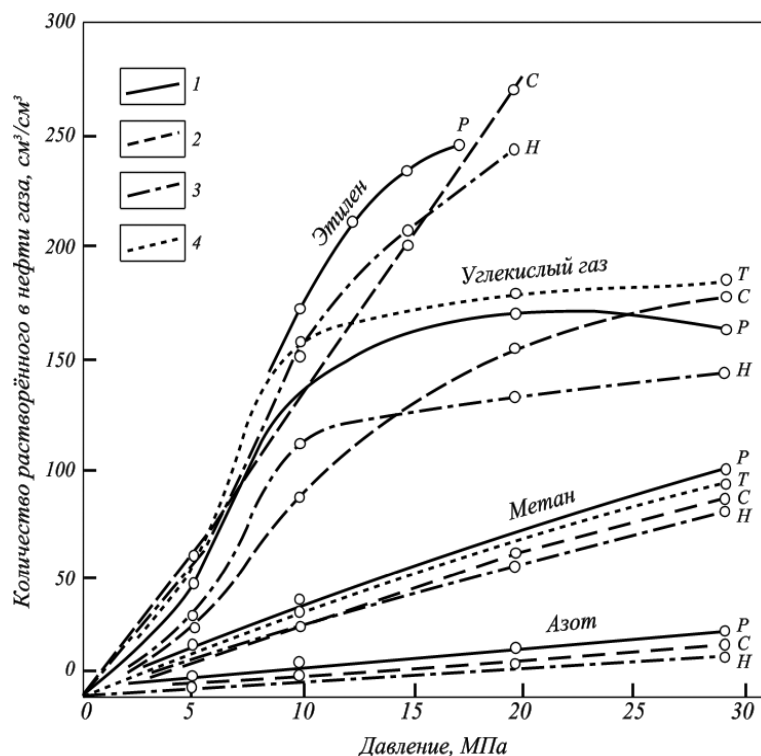


Рис. 5.11 – Изотермы растворимости газов в нефти при температуре 50 °С:
 1 – ромашкинская (P); 2 – сураханская (C); 3 – небитдагская (H); 4 – туймазинская (T), по данным Т.П. Сафроновой и Т.П. Жузе

мость газообразных УВ, а также CO_2 и N_2 в нефтях, приведены на рис. 5.11.

Из анализа зависимостей следует, что растворимость газов в нефти, помимо давления, температуры и природы газа, зависит также от состава нефти. Растворимость УВ газов в нефти увеличивается с повышением содержания в ней парафиновых УВ. Туймазинская и ромашкинская нефти содержат во фракциях, выкипающих до 300 °С, около 52 % парафиновых углеводородов; в сураханской и небитдагской нефтях их содержится 42–43 %. Поэтому в двух последних нефтях растворимость газов меньше.

При высоком содержании ароматических УВ в нефти растворимость в ней углеводородных газов снижается. Углеводороды нефтяного газа также обладают различной растворимостью в нефтяных системах. С увеличением молекулярной массы углеводородного газа коэффициент растворимости его в углеводородных жидкостях воз-

растает. Анализ приведённых изотерм растворимости на рис. 5.11 позволяет отметить, что их форма имеет неодинаковый вид. Растворимость газов (N_2 , CH_4), которые плохо растворяются в нефти, следует кривым с пологим подъёмом и имеют прямолинейное повышение величины α во всем интервале давления.

Растворимость газов, которые плохо растворяются в нефти, лучше подчиняется закону Генри. Изотермы хорошо растворимых в нефти газов (CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8) имеют сложный вид, который с повышением давления описывается резким подъёмом кривой до определенного уровня. Затем кривая переходит в линию почти параллельную оси абсцисс – кривая выполаживается. Последнее явление можно связать с процессом растворения газа в сжатом газе при высоких давлениях. Этот эффект в ряду УВ газов усиливается с ростом молекулярной массы газа (эффект обратного растворения). Для процесса растворения азота в нефти он незначителен, а при растворении метана в нефти может проходить его обратное испарение лишь при очень высоких давлениях.

5.8. Растворимость газов в водных растворах солей

Растворимость газов в водных растворах, если в них присутствуют электролиты, снижается. Это связано с процессами сольватации ионов молекулами растворителя, которые прочнее связываются с ионами в растворе, чем с молекулами газа в растворе. За счёт процесса сольватации часть молекул растворителя выключается из участия в растворении газов. Вследствие этого количество растворённого газа в жидкости уменьшается. Кроме того, сольватные оболочки имеют более высокую плотность, чем плотность жидкости, и в этих оболочках растворение газа затрудняется. Молекулы газа вытесняются из сольватных оболочек внутренним давлением, развиваемым силами ММВ. Это явление называется **высаливанием**.

Закон, отражающий растворимость газов в растворах электролитов был открыт И.М. Сеченовым в 1892 году. В экспоненциальной форме закон можно записать:

$$c(x_2) = c_0(x_2) \cdot e^{-K_c \cdot c_{\text{эл}}}, \quad (5.43)$$

где $c(x_2)$ – растворимость газа в растворе, содержащем электролит; $c_0(x_2)$ – растворимость газа в чистом растворителе; $c_{\text{эл}}$ – концентрация электролита (соли); K_c – константа Сеченова.

Константа Сеченова является эмпирическим коэффициентом. Она зависит от природы газа, природы электролита и температуры. В выражении (5.43) все концентрации должны быть выражены в одних единицах. В полулогарифмической форме закон Сеченова представлен следующим уравнением:

$$\ln \left(\frac{c_0(x_2)}{c(x_2)} \right) = K_c \cdot c_{\text{эл}}, \quad (5.44)$$

где отношение $c_0(x_2)/c(x_2)$ показывает, во сколько раз снижается растворимость газа в водном растворе электролита относительно его растворимости в чистой воде.

Для растворов электролитов количество растворённого газа в рассчитывается с использованием ионной силы раствора (I), которая равна произведению полусуммы концентрации ионов в растворе (c_i) на квадрат их заряда (z_i):

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2. \quad (5.45)$$

Расчёт количества растворённого газа в растворе с ионной силой (I) и концентрацией недиссоциированных молекул электролита ($c_{\text{эл}}$) ведут по уравнению:

$$\ln \left(\frac{c_0(x_2)}{c(x_2)} \right) = a \cdot I + b \cdot c_{\text{эл}}, \quad (5.46)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты, которые рассчитывают на основе опытных данных.

Концентрация солей оказывает значительное влияние на вид кривых, определяющих зависимость растворения газа в водном растворе от его концентрации. Например, из эксперимента известно, что при давлении 3,5 МПа и температуре 35 °С нефтяной газ растворяется в пластовой воде ($V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$) в количестве $= 1 \text{ м}^3/\text{м}^3$. При повышении давления в 10 раз, до 35 МПа, растворимость газа увеличилась всего в 4 раза и составила $4 \text{ м}^3/\text{м}^3$. То есть с повышением давления растворимость газа в водном растворе снижается вследствие проявления эффекта высаливания.

С увеличением давления возрастает также и растворимость солей в воде, то есть увеличивается их концентрация в растворе. **При увеличении концентрации** солей в воде растворимость газов, в том числе и УВ, в растворе, уменьшается, как показано на рис. 5.12 на примере пластовой воды.

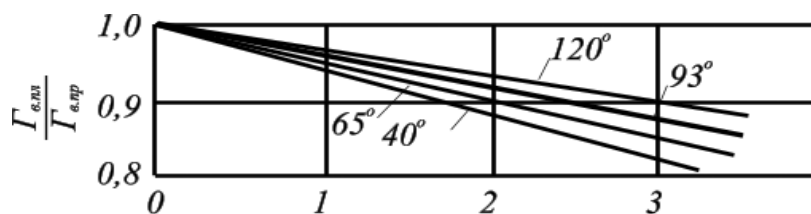


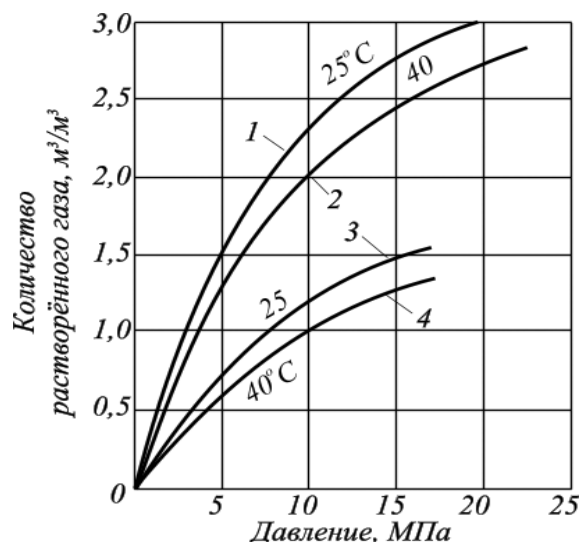
Рис. 5.12. Изменение растворимости природного газа в пластовой воде в зависимости от концентрации в ней солей

Общее содержание солей в пластовой воде, масс. $\% \cdot 10^{-6}$

Растворимость газообразных УВ в воде не подчиняется закону Генри (рис. 5.13, кривые 1 и 2), форма кривых нелинейная. В растворах электролитов в широком интервале изменения давления растворимость газов следует закону Сеченова (рис. 5.13, кривые 3 и 4), и это является одним из факторов отклонения зависимости растворимости УВ в растворе электролитов от линейного вида.

Рис. 5.13. Кривые, отражающие растворимость газа в чистой и солёной воде при различных T и p :

1, 2 – дистиллированная вода; 3, 4 – 2М раствор NaCl



На практике растворимость УВ газа ($\text{м}^3/\text{м}^3$) в минерализованной воде оценивают по различным эмпирическим формулам, например:

$$\alpha_{\text{пл вод}} = \alpha_{\text{пресн вод}} \cdot (1 - k \cdot c \cdot M), \quad (5.47)$$

где $\alpha_{\text{пл вод}}$ – растворимость нефтяного газа в пластовой воде; $\alpha_{\text{пресн вод}}$ – растворимость нефтяного газа в пресной воде; k – поправочный коэффициент на минерализацию, табл. 5.7; M – минерализация – содержание солей, %.

Таблица 5.7

Значения коэффициента k в зависимости от температуры

Температура, °C	20	38	66	93	121
Коэффициент, k	0,091	0,074	0,050	0,044	0,033

Пример. Определите растворимость УВ газов в пластовой воде при давлении 10,5 МПа, температуре 35 °C и концентрации солей 30000 мг/л (3 масс. %).

Решение. Для определения растворимости углеводородных газов в пластовой воде воспользуемся формулой (5.45). Коэффициент растворимости ($\alpha_{\text{пресн вод}}$) газа в пресной воде определим, используя рис. 9.14, при $T = 35$ °C и $p = 10,5$ МПа равен $\alpha_{\text{пресн вод}} = 2,16 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Величину поправочного коэффициента (k) на содержание солей в растворе в зависимости от температуры определяем по данным табл. 5.7. Для решения задачи величину k , примем равным $\approx 0,07$.

Растворимость УВ газа в пластовой воде ($\alpha_{\text{пл вод}}$) рассчитываем по (5.46), как функцию, зависящую от давления, температуры и содержания солей (с): $\alpha_{\text{пл вод}} = 2,16 \cdot (1 - (0,07 \cdot 3)) = 2,16 \cdot 0,79 = 1,7 \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{)}$.

5.9. Понятия об абсорбции и хемосорбции

Абсорбция, сопровождаемая химической реакцией растворённого газа с молекулами жидкости, называют **хемосорбцией**. В процессах, связанных с хемосорбцией выделяют две стадии растворения газов. Одна из них связана с ММВ молекул газа с молекулами растворителя, другая стадия отражает проявления сил Ван дер Ваальса, как следствие химической реакции молекул газа с молекулами растворителя. Молекулы кислорода растворяются в воде в результате сил ММВ физической природы, что определяет относительно малую растворимость O_2 в воде.

Малой растворимостью в воде обладают благородные газы He, Ne, а также неполярные молекулы H_2 , CH_4 и др. Высокая растворимость полярных газов в воде определяется их хемосорбцией и протеканием химических реакций с растворителем. Например, молекулы аммиака (табл. 5.4) хорошо растворяются в воде вследствие протекания химической реакции с образованием гидроксиламмония, который в дальнейшем распадается на катион аммония, рис. 5.14:

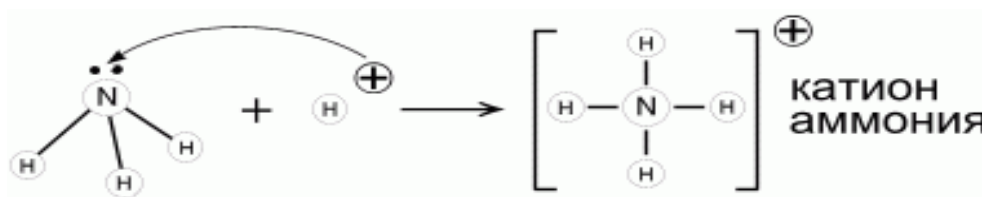


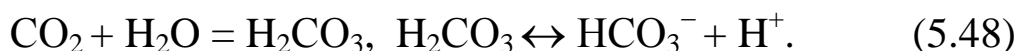
Рис. 5.14. Механизм образования ковалентной связи

Рис. 5.15. Схема гидратированного катиона аммония

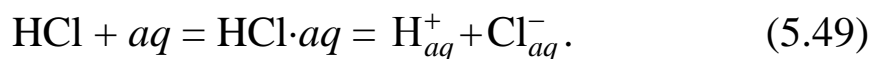


В водном растворе ионы аммония, а также гидроксил-ионы гидратируются полярными молекулами воды, с созданием полиэдров с 1-ой, 2-ой и последующими координационных сфер (рис. 5.15).

Химическая реакция проходит до создания насыщенного раствора гидроксиламмония в воде. В насыщенном растворе происходит уже растворение молекул NH_3 за счёт проявления ММВ. Углекислый газ также хорошо растворяется в воде вследствие проявления ММВ физической природы с последующей химической реакции образования угольной кислоты и распадом её на ионы:



Высокую растворимость хлористый водород в воде (до 400 объёмов HCl на 1 объём H_2O) проявляет вследствие образования соляной кислоты и диссоциации её на ионы по схеме:

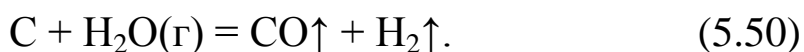


С образованием насыщенного раствора HCl в H_2O устанавливается равновесие в системе «жидкость – газ», которое является динамическим. Скорость испарения жидкости и газа равна скорости конденсации пара или абсорбции газа: $V_{\text{исп}} = V_{\text{конд}}$. Равновесное давление определяется как давление насыщенного пара или газа.

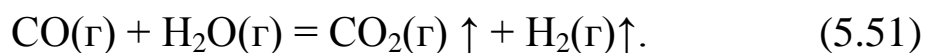
В промышленности на абсорбционных установках газо- и нефтеперерабатывающих заводов проводят разделение газов (газофракционирование) или выделение газов из смесей. С помощью жидких абсорбентов выделяют ценные компоненты из газов коксохимиче-

ской промышленности, например, бензол, ацетилен или другие УВ. С помощью абсорбции, поглощением в масле, выделяют из попутного нефтяного газа соединения типа: H_2S , CO , CO_2 , которые в некоторых процессах являются нежелательными компонентами, например, в процессах риформинга бензинов, оксосинтезе и др. Абсорбцией в воде SO_3 , NO_2 получают серную и азотную кислоты. Поглощением NO_2 водными растворами щёлочи получают нитраты и т.д.

В промышленности процессы абсорбции используют для выделения синтез-газа (CO и H_2) из смесей, который получают при восстановлении водяного пара раскалённым коксом (углеродом) в специальных аппаратах – газогенераторах по реакции:



Синтез-газ широко используют как горючий газ, в качестве сырья для синтеза различных химических продуктов: аммиака, метанола и др. При обработке синтез-газа водяным паром в присутствии железного катализатора CO превращается в диоксид и выделяется H_2 . Углекислый газ легко растворяется в воде при повышенном давлении (≈ 50 атм) или в растворах щелочи и получают чистый водород:



С помощью абсорбционных процессов исключают в промзонах выбросы вредных веществ в атмосферу, что улучшает экологию окружающей среды.

В природе количество сорбированного кислорода в воде превышает количество поглощённого азота. Растворение азота в организме человека проявляется в форме кессонной болезни. На глубине в 40 м общее давление повышается примерно в 4 раза и составляет 400 кПа. Растворимость азота в плазме крови при повышенном давлении, в соответствии с законом Генри–Дальтона, в 4 раза выше, чем при атмосферном давлении. Поэтому с повышением глубины погружения водолаза в его организме накапливается азот.

Если поднять водолаза из глубины моря слишком быстро, то часть газов (в основном азота) выделится из крови в форме пузырьков. Они закупоривают мелкие сосуды в органах и тканях (эмболия), что может привести к кессонной болезни и смерти. Во избежание кессонной болезни водолазам приходится медленно возвращаться на поверхность моря или пользоваться вместо воздуха смесью, состоящей из 80 % гелия и 20 % кислорода. Гелий не вызывает кессонной болезни, поскольку его растворимость в крови (воде) гораздо меньше, чем у азота.

Дыхание живых организмов в жидкой воде осуществляется не только путём внутреннего дыхания, но и путём абсорбции организмом газообразных веществ через кожные покровы. Законы Генри-Дальтона и Сеченова имеют большое значение в познании процессов, происходящих в живых организмах и окружающей среды.

Пример. Газовая смесь, состоящая из 78 % (по объему) азота и 22 % кислорода, находится над водой. Вычислить (в объемных процентах) состав газовой смеси, растворившейся в воде при 0 °С, если при 0 °С и давлении 1 атм в 1 л воды растворяется 0,024 л азота N_2 и 0,049 л кислорода O_2 .

Решение. В идеальной газовой смеси, в соответствии с законами Авогадро и Дальтона, мольная доля y_i каждого компонента равна его объёмной доле, а парциальные давления газов, входящих в состав смеси, при общем давлении $p = 1$ атм будут равны: $p_i = y_i \cdot p$, то есть: $p_{N_2} = y_{N_2} \cdot p = 0,78$ и $p_{O_2} = y_{O_2} \cdot p = 0,22$.

Тогда, по закону Генри, в 1 л воды будет растворено:

$$0,024 \cdot 0,78 = 0,01872 \text{ л } N_2 \text{ и } 0,049 \cdot 0,22 = 0,01078 \text{ л } O_2.$$

Общий объём составляет: $0,01872 + 0,01078 = 0,02950$ л.

В объемных процентах растворилось 63,5 % N_2 и 36,5 % O_2 .