ЕЛЕКТРОХІМІЯ
Вступ

Електрохімія є розділом фізичної хімії, в якому вивчаються закономірності, пов'язані з перетворенням хімічної й електричної форм енергії. Основним предметом електрохімії є електродні процеси, що протікають в електрохімічних системах. Електрохімія містить у собі також теорію електролітів, в якій вивчаються як властивості електролітів у рівноважному стані (електролітична дисоціація, сольватація, теорія міжіонної взаємодії), так і нерівноважні явища в розчинах електролітів (електропровідність, дифузія).

1. Теорія розчинів електролітів

Речовини, які здатні при взаємодії з розчинником розпадатися на іони і тим самим надавати розчину здатність проводити електричний струм, називаються електролітами. Для пояснення процесів, що відбуваються в таких розчинах, скористаємося класичною теорією електролітичної дисоціації Арреніуса, в основі якої лежать певні положення:

1. Деякі речовини, які називаються електролітами, при розчиненні у відповідних розчинниках здатні розпадатися на протилежно заряджені частки − іони. Цей процес називається електролітичною дисоціацією.

2. Електроліти розпадаються при розчиненні не повністю. *Частка молекул, що розпалися на іони, називається ступенем дисоціації* ($\alpha = \frac{n_{дис.}}{n_{дис.} + n_{недис.}}$).

Іншою кількісною характеристикою електролітів є константа дисоціації. Ступінь дисоціації залежить від природи речовини, температури і концентрації; вона збільшується при розведенні розчину. Константа дисоціації електроліту залежить тільки від природи речовини і температури.

3. Сили взаємодії між іонами відсутні, і вони поводяться в розчині як ідеальні гази, тобто класична теорія поширюється тільки на дуже розведені розчини.

Усі електроліти розподіляються по числу іонів, що утворилися при дисоціації, на бінарні, потрійні та ін. Крім того, електроліти розділяють по їхній здатності дисоціювати на *сильні* і *слабкі*. При цьому сильними електролітами називаються такі, в яких усі молекули при утворенні розчину розпалися на іони; слабкими − у яких тільки частина молекул розпалася на іони.

Ступінь дисоціації і константа дисоціації − терміни, що застосовуються тільки до слабких електролітів, і обидві ці величини зв'язані між собою рівнянням. Розглянемо дисоціацію бінарного електроліту:

$$MA \text{ Ъ } M^+ + A^-. \qquad (1.1)$$

Відповідно до закону діючих мас, $K_д = \frac{C_{M^+} \cdot C_{A^-}}{C_{MA}}$, якщо C − концентрація електроліту, а α − ступінь дисоціації, то рівноважні концентрації відповідних іонів і недисоційованих молекул електроліту будуть рівні, відповідно,

$$C_{M^+} = C\alpha,\ C_{A^-} = C\alpha,\ C_{MA} = C(1-\alpha). \qquad (1.2)$$

Підставляючи ці співвідношення у вираз для константи дисоціації, одержуємо закон розведення Оствальда для слабкого бінарного електроліту, відповідно до якого константа дисоціації слабкого електроліту не залежить від концентрації розчину:

$$K_Д = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}. \qquad (1.3)$$

Незважаючи на очевидну наближеність положень теорії Арреніуса, ця теорія дозволяє вирішувати багато проблем, зокрема, вона пояснює умови рівноваги в розчинах електролітів.

Розглянемо процес електролітичної дисоціації води:

$$H_2O = H^+ + OH^- + 56 \text{ кДж/моль}$$

$K_Д$=[H^+][OH^-] /[H_2O], добуток концентрацій іонів водню і гідроксид-іонів дорівнює 10^{-14} при Т = 298К, цей добуток називають іонним добутком води ($K_в$). Через дуже малий ступінь дисоціації води концентрацію недисоційованих молекул можна вважати величиною постійною, тоді [H^+][OH^-] = $K_в$ = 10^{-14} або [H^+] =[OH^-] = 10^{-7}. У зв'язку із цим уведене поняття *p*H розчину, *p*H розчину – це негативний десятковий логарифм концентрації іонів водню, який виражено в моль/л: [H^+] = 10^{-pH} або $pH = -\lg[H^+] = -\lg a_{H^+}$. Показник *p*OH – те ж саме, але відноситься він до концентрації гідроксид-іона. В нашому випадку *p*H = $-\lg[H^+]$ = 7, таким чином, *pH* нейтрального розчину дорівнює 7; якщо розчин кислий, то його *pH* <7; якщо лужний, то *p*H >7.

Крім того, теорія Арреніуса пояснює причину зсуву кислотності середовища, що виникає при розчиненні деяких солей у водних розчинах, відсутність залежності теплових ефектів реакції нейтралізації сильних кислот сильними лугами незалежно від природи реагуючих речовин і багато іншого, але вона виявилася недостатньою для пояснення багатьох інших процесів. Зокрема, вона не встановлює причину розчинення солей у воді. Тверді речовини, як правило, є кристалічними тілами, що мають іонні або близькі до іонних решітки. Іони протилежних знаків, які знаходяться у вузлах кристалічної решітки, зв'язані між собою великими електростатичними силами. При переході іонів у розчин енергії електростатичної взаємодії іонів у решітці протиставляється енергія взаємодії іонів з дипольними молекулами розчинника. Під дією електричного поля іонів решітки полярні молекули розчинника, наприклад, води, притягаються цими іонами, орієнтуються біля них і, у свою чергу, притягаючи іони до себе, послабляють зв'язок між ними. Енергія взаємодії іонів різних знаків, що перейшли в розчин, і оточених сольватованими оболонками, зменшується у порівнянні з енергією їхньої взаємодії в решітці обернено пропорційно діелектричної проникності розчинника (ε), величини, що показує, у скільки разів слабшає взаємодія електричних зарядів у даному середовищі у порівнянні з вакуумом. Відповідно до закону Кулона:

$$Å = \frac{z_1 \times z_2 \cdot e^2}{\varepsilon \cdot r}, \qquad (1.4)$$

де z_1 і z_2 – число елементарних зарядів катіона й аніона, r – відстань між катіоном і аніоном.

Якщо енергія взаємодії іонів з розчинником стає порівняною з енергією іонів, що коливаються біля стану рівноваги в кристалічній решітці, то відбувається розчинення з дисоціацією. Так, наприклад, енергія гідратації іона натрію: $Na + n(H_2O) = Na^+_{nH_2O}$ $\Delta H = -425$ кДж/моль, а хлорид - іона – $\Delta H = -350$ кДж/моль, таким чином, сумарна екзотермічна енергія гідратації солі NaCl $\Delta H = -775$ кДж/моль. У той же час ендотермічна енергія кристалічної решітки кухонної солі дорівнює 774 кДж/моль, тобто при розчиненні солі має місце невелике підвищення температури.

Зі сказаного ясно, що для здійснення електролітичної дисоціації на першому етапі вирішальну роль відіграє взаємодія іонів з розчинником. Відповідно до теорії Арреніуса, іони в розчинах перебувають у стані хаотичного руху, і взаємодія між дипольними молекулами розчинника й іонами відсутня. Однак ствердження про хаотичний розподіл іонів у розчині не відповідає дійсності. Все вищесказане поклало початок розвитку теорії електролітів у напрямку, що враховує сольватацію іонів, на що вказував ще Д.І. Менделєєв. Сучасна теорія розчинів об'єднала так звану сольватну (хімічну) і класичну (фізичну) теорії Вант Гоффа - Арреніуса.

Відповідно до об'єднаної теорії електролітичної дисоціації загальна схема рівноваги у розчинах сильних електролітів має вигляд:

$$KA + nS \rightleftarrows K^+_{sol} \cdot A^-_{sol} \text{ Ъ } K^+_{sol} + A^-_{sol} \qquad (1.5)$$

де K^+_{sol} – сольватований іон, S − розчинник.

Для водних розчинів аналогічна схема має вигляд:

$$KA + aq \rightleftarrows K^+_{aq} \cdot A^-_{aq} \text{ Ъ } K^+_{aq} + A^-_{aq} \qquad (1.6)$$

де K^+_{aq} – гідратований іон, aq − вода.

Для слабких електролітів схема рівноваг має вигляд:

$$HA + nS \rightleftarrows HA \cdot nS \rightleftarrows [H^+S_x \cdot A^-S_y] \rightleftarrows H^+ \cdot S_x + A^- \cdot S_y \cdot \qquad (1.7)$$

Перша стадія − хімічна взаємодія з розчинником з утворенням продукту приєднання; друга стадія − утворення «іонної пари», коли іони, що виникають у процесі іонізації, залишаються по сусідству один з одним, такі розчини не проводять струм; третя стадія − розпад на іони. Щоб речовина була гарним електролітом, необхідно, щоб всі ці стадії були зрушені вправо. Для першої стадії важливі хімічні властивості розчинника, його сольватуюча здатність, для другої − його фізичні властивості, його діелектрична проникність.

Приклад: Розглянемо процес електролітичної дисоціації оцтової кислоти (CH_3COOH) у різних розчинниках.

1. $CH_3COOH + C_6H_{14}$ – процес дисоціації в гексані (C_6H_{14}) не буде мати місце через практичну відсутність сольватації, тобто відсутності першої стадії схеми рівноваги;

2. $CH_3COOH + H_2O$ Ъ $CH_3COOH \cdot H_2O$ Ъ $CH_3COO^- \cdot H_3O^+$ Ъ $CH_3COO^- + H_3O^+$ – всі три стадії у воді зрушені вправо, тобто має місце процес дисоціації;

3. $CH_3COOH + C_5H_5N$ Ђ $CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ Ђ $(CH_3COO^- \cdot H^+) \cdot C_5H_5N$ – розчин оцтової кислоти в піридині (C_5H_5N) не проводить струм, хоча піридин і є слабкою основою, отже, на першій стадії взаємодія оцтової кислоти з піридином буде сильніша, ніж з водою. Але на останній стадії через малу діелектричну проникність (ε=12) у піридині міжіонна електростатична взаємодія ослабне незначно й отже, цей розчинник не зможе викликати дисоціацію. З іншого боку, якщо розглядати взаємодію оцтової кислоти з піридином у різних розчинниках, то в кожному з них результати будуть різними.

Ще один приклад: Зіставимо діелектричні проникності (ДП) деяких розчинників:

Розчинник	ДП–($\varepsilon_{298\ K}$)
Вода (H_2O)	78,25
Етанол (C_2H_5OH)	24,25
Бензол (C_6H_6)	2,27

Вода має найвищу діелектричну проникність, отже, електростатична взаємодія іонів в неї сама слабка, тобто у воді процес дисоціації протікає найкраще. Зіставимо константи дисоціації оцтової кислоти (HAc) у воді й етанолі:

Розчинник	$К_д$ Нас
Вода	~ 10^{-5}
Етанол	~ 10^{-10}

Дійсно, в етанолі оцтова кислота на 5 порядків слабкіша, ніж у воді.

1.1. Диференціююча та нівелююча дія розчинника на силу електроліту

Якщо ряд електролітів в одному розчиннику мало відрізняються по силі, а в іншому − сильно, то говорять, що перший розчинник нівелює, а другий − диференціює силу електроліту. При цьому фактор, що збільшує силу електроліту, одночасно нівелює її, а ті фактори, які зменшують силу електроліту, одночасно диференціюють її. Зіставимо константи дисоціації ряду кислот у воді (ε = 80) з константами дисоціації їх в оцтовій кислоті (HAc) (ε = 6).

Кислота	$К_д$ у H_2O	$К_д$ у HAc
$HClO_4$	∞	≈ 10^{-3}
H_2SO_4	∞	≈10^{-4}
HCl	∞	≈10^{-5}
HNO_3	∞	≈10^{-6}

У воді всі представлені кислоти є сильними, тобто вони повністю дисоціюють на іони, хоча й відрізняються за хімічними властивостями. Діелектрична проникність води настільки велика, що практично будь-яка речовина розпадається в ній на іони. Таким чином, вода нівелює силу кислот, як і будь-який інший розчинник з високою діелектричною проникністю.

В оцтовій кислоті всі представлені кислоти виявляються слабкими і найбільш слабкою − азотна кислота. Це пояснюється і слабкою енергією сольватації, і малим значенням діелектричної проникності НАс, що дозволяє зіставити відносну силу цих кислот. Таким чином, розчинники з низькою діелектричною проникністю диференціюють силу електролітів. Диференціюючі властивості розчинників можна використовувати для роздільного титрування таких кислот у їхній суміші. При цьому використовуються неводні розчинники.

1.2. Міжіонні взаємодії в розчинах

В теорії електролітів дуже важливим є питання про розподіл іонів у розчині, що визначається співвідношенням між енергією електростатичної взаємодії й енергією хаотичного руху іонів. Оскільки ці енергії є відносно однаковими за величиною, реальний розподіл іонів в електроліті є проміжним між хаотичним і упорядкованим. У цьому полягає своєрідність, специфічність розчинів електролітів і труднощі, що виникають при створенні теорії розчинів електролітів тому, що насамперед необхідно з'ясувати характер розподілу іонів.

Електростатичні сили прагнуть створити такий розподіл, при якому кожний іон оточений тільки іонами протилежного знака, але цьому протидіє хаотичний рух іонів, що приводить до хаотичного розподілу. Ці протилежні тенденції приводять до того, що біля кожного іона утвориться своєрідна іонна атмосфера, в якій переважають іони протилежного (у порівнянні із центральним іоном) знака.

Теорія Арреніуса не враховувала цієї обставини, і багато висновків цієї теорії виявилися в суперечності з досвідом. Так, наприклад, константа дисоціації електроліту в широкому діапазоні концентрацій змінювалася. Зміна констант дисоціації, яка спостерігалася в багатьох слабких електролітах вже в області помірних концентрацій, також пов'язана із проявом цих взаємодій і, зокрема, сил міжіонної взаємодії, які не передбачались і не враховувались класичною теорією електролітичної дисоціації. Зі збільшенням концентрації електроліту неповна дисоціація молекул, взаємне притягання іонів, їхня гідратація й інші ефекти ще більшою мірою впливають на різні властивості розчину. Сумарний вплив їх на кожну з термодинамічних властивостей може бути виражений формальним способом через коефіцієнт активності електроліту в даному розчині. Метод активності полягає в тому, що в термодинамічних розрахунках використовують не аналітичну концентрацію компонента в розчині, а «виправлену» концентрацію (активність), тобто ту, котру він мав би, якби система (розчинена речовина – розчинник) була б ідеальною. Активність пов'язана з концентрацією співвідношенням $C = \gamma a$, де γ – коефіцієнт активності, величина, за допомогою якої кількісно враховуються відхилення реальної системи від ідеальної. У сильно розведених розчинах, коли міжіонна взаємодія стає досить малою, активність розчину наближається до його концентрації, а величина коефіцієнта активності – до одиниці, тобто по мірі розведення розчину $m \to 0$, $a \to m$, $\gamma \to 1$. Спостережувані зміни коефіцієнта активності з підвищенням концентрації відображають сумарний вплив на властивості розчину ефектів взаємного притягання іонів, їхньої гідратації, неповної дисоціації (якщо вона має місце) і т.п.

Таким чином, коефіцієнт активності характеризує роботу переносу одного моля речовини з реального середовища в ідеальне. Це можна показати в такий спосіб: хімічний потенціал реальної системи

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln \gamma C = \mu^0 + RT \ln C + RT \ln \gamma = \mu_{\text{ід.}} + RT \ln \gamma, \quad (1.8)$$

звідки $\ln \gamma = \mu - \mu_{\text{ід.}} / RT = A / RT,$ де A – робота переносу з реальної системи в ідеальну. При цьому за стандартний стан розчинів електролітів приймається стан уявного розчину, в якому одночасно активність, концентрація і коефіцієнт активності дорівнюють одиниці.

У зв'язку з вищесказаним класичну концентраційну константу дисоціації слабкого електроліту (1.3) варто замінити на термодинамічну константу дисоціації K^0, виражену через активності учасників процесу. Загальна активність (a) характеризує електроліт у цілому, без поділу його на катіони й аніони. Через неможливість визначення активності окремих іонів ввели поняття «середньої активності» ($a_{\pm}$), що, природно, залежить від активності катіонів і аніонів (a_+) і (a_-).

Щоб знайти співвідношення, що зв'язують всі згадані величини, розглянемо найпростіший процес електролітичної дисоціації бінарного сильного електроліту, відповідно до (1.1).

При розчиненні електроліту у воді встановлюється рівновага між його недисоційованими і дисоційованими формами, отже, стають рівними їхні хімічні потенціали

$$\mu = \mu_+ + \mu_- . \quad (1.9)$$

Виразимо хімічні потенціали кожного учасника процесу електролітичної дисоціації через їхні активності

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \; \mu_+ = \mu^0_+ + RT \ln a_+ , \; \mu_- = \mu^0_- + RT \ln a_- \quad (1.10)$$

Підставимо (1.10) в (1.9)

$$\mu = \mu_+ + \mu_- = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0_+ + RT \ln a_+ + \mu^0_- + RT \ln a_- . \quad (1.11)$$

У стандартному стані $\mu^0 = \mu^0_+ + \mu^0_-$, отже, $RT \ln a = RT \ln a_+ + RT \ln a_-$ і $a = a_+ \, a_-$ – або $a = a_{\pm}$. Отже, середня активність $a_{\pm}$ – це середньогеометрична величина активностей катіона a_+ і аніона a_-,

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} . \quad (1.11а)$$

Оскільки активність є добутком концентрації на коефіцієнт активності, то записане вище співвідношення вимагає введення середнього коефіцієнта активності і середньої концентрації: $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$ і $C_{\pm} = \sqrt{C_+ \cdot C_-}$, тобто

$$a_{\pm} = C_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} . \quad (1.11б)$$

Перенесемо всі попередні міркування на загальний випадок електролітичної дисоціації сильного електроліту $K_{\nu+}A_{\nu-}$.

$$K_{\nu+}A_{\nu-} \rightleftarrows \nu_+ K^{z+} + \nu_- A^{z-} . \quad (1.12)$$

Загальне число іонів, що утворяться при дисоціації електроліту,

$$\nu = \nu_+ + \nu_- . \quad (1.13)$$

Хімічний потенціал електроліту μ в цілому пов'язаний з хімічними потенціалами іонів μ_+ і μ_- співвідношенням

$$\mu = \mu_{+}\nu_{+} + \mu_{-}\nu_{-}. \quad (1.14)$$

Виразимо хімічні потенціали кожного учасника процесу електролітичної дисоціації через їхні активності

$$\mu = \mu^{0} + RT \ln a,\ \mu = \mu^{0}_{+} + RT \ln a_{+},\ \mu = \mu^{0}_{-} + RT \ln a_{-}. \quad (1.15)$$

Підставимо (1.15) в (1.14)

$$\mu^{0} + RT\, ln\, a = \nu_{+}\, \mu^{0}_{+} + \nu_{+}\, RT\, ln\, a_{+} + \nu_{-}\, \mu^{0}_{-} + \nu_{-}\, RT\, ln\, a_{-}, \quad (1.16)$$

оскільки в стандартному стані

$$\mu^{0} = \nu_{+}\, \mu^{0}_{+} + \nu_{-}\, \mu^{0}_{-}, \quad (1.17)$$

то, скоротивши обидві частини рівняння (1.16) на *RT*, одержимо співвідношення:

$$\ln a = \nu_{+} \ln a_{+} + \nu_{-} \ln a_{-} = \ln(a_{+})^{\nu_{+}} + \ln(a_{-})^{\nu_{-}} = \ln (a_{+})^{\nu_{+}} (a_{-})^{\nu_{-}}$$

або

$$a = a_{+}^{\nu_{+}}\, a_{-}^{\nu_{-}}. \quad (1.18)$$

Замість добутку активностей вводиться, як уже вказувалося вище (1.11а), середнє значення, що визначається як середнє геометричне з активностей катіона й аніона.

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}} \quad (1.19)$$

Тоді

$$a = a_{\pm}^{\nu}. \quad (1.20)$$

Моляльність катіона m_{+} й аніона m_{-} в розчині електроліту

$$m_{+} = m\nu_{+} \text{ і } m_{-} = m\nu_{-}, \quad (1.21)$$

їхні коефіцієнти активності γ_{+} й γ_{-}, тоді іонні активності:

$$a_{+} = \gamma_{+}\nu_{+} \text{ і } a_{-} = \gamma_{-}\nu_{-}. \quad (1.22)$$

Для коефіцієнтів активності також вводиться поняття середнього коефіцієнта активності $\gamma_{\pm}$ електроліту

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}} \quad (1.23)$$

так само як і середньої іонної моляльності $m_{\pm}$ електроліту

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}}} = \sqrt[\nu]{(m\nu_{+})^{\nu_{+}} \cdot (m\nu_{-})^{\nu_{-}}} = m\sqrt[\nu]{(\nu_{+})^{\nu_{+}} \cdot (\nu_{-})^{\nu_{-}}} \quad (1.24)$$

Середня активність виражається через середню моляльність електроліту подібно (1.24)

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}. \quad (1.25)$$

Позначимо через *L* вираз, отриманий при підстановці в (1.24) значення з (1.21)

$$L = \nu_{\pm} = \sqrt[\nu]{\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}}}. \quad (1.26)$$

У такому випадку розрахунок середньої моляльності іонів електроліту здійснюється за формулою

$$m_{\pm} = m\nu_{\pm} = Lm, \quad (1.27)$$

а середня активність виразиться при цьому, як

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} m\, L. \quad (1.28)$$

Завдання 1. Визначити середню іонну активність 0,1 моляльного водного розчину $BaCl_2$ якщо $\gamma_\pm = 0{,}5$ (використовувати різні методи розрахунку).

Рішення.

1. У нашому випадку $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$., отже, $\nu = 3$.

Середня іонна активність $a_\pm = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}$. Активність катіона $a_+ = \gamma_\pm m_+$ й аніона $a_- = \gamma_\pm m_-$, у свою чергу, концентрація катіона

$m_+ = m\nu_+ = 0{,}1 \cdot 1 = 0.5$ і аніона $m_- = m\nu_- = 0{,}1 \cdot 2 = 0{,}2$;

$a_+ = \gamma_\pm m_+ = 0{,}5 \cdot 0{,}1 = 0{,}05$ і $\alpha_- = \gamma_\pm m_- = 0{,}5 \cdot 0{,}2 = 0{,}1$.

Таким чином, $a_\pm = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}} = \sqrt[3]{0{,}05^1 0{,}1^2} = 0{,}079$.

2. $a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$, $m_\pm = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}}$, $m_+ = m\nu_+ = 0{,}1 \cdot 1 = 0.1$, $m_- = m\nu_- = 0{,}1 \cdot 2 = 0{,}2$;

$m_\pm = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}} = \sqrt[3]{0{,}1^1 \cdot 0{,}2^2} = 0{,}158$, $a_\pm = 0{,}158 \cdot 0{,}5 = 0{,}079$.

3. $a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$, $m_\pm = m\nu_\pm = Lm$, $L = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}} = \sqrt[3]{1^1 \cdot 2^2} = 1{,}58$;

$a_\pm = 0{,}5 \cdot 0{,}1 \cdot 1{,}58 = 0{,}079$.

Зіставлення різних способів розрахунку приводить до однакових результатів. На наш погляд, третій спосіб найбільш раціональний. Таким чином, для розрахунку середньої іонної активності розчину електроліту необхідно знати його аналітичну концентрацію, у довіднику уточнити значення середнього коефіцієнта активності відповідно до цієї концентрації і розрахувати *L*. *L* не залежить від типу електроліту, а залежить тільки від кількості катіонів (ν_+) і аніонів (ν_-) у формулі електроліту.

У таблиці 1.1 наведені співвідношення між моляльністю *m*, середньою іонною моляльністю $m_\pm$, середнім коефіцієнтом активності $\gamma_\pm$ і середньою іонною активністю $\alpha_\pm$ для деяких типів електролітів.

Таблиця 1.1

Тип валентності	Приклад	$\gamma_\pm$	$m_\pm = m\nu_\pm = m \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_+}} = Lm$	$\alpha_\pm = \gamma_\pm m_\pm$
1-1; 2-2; 3-3	KCl; $CuSO_4$; $AlPO_4$	$\sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$	m	$m\gamma_\pm$
1-2, 2-1	$MgCl_2$, K_2SO_4	$\sqrt[3]{\gamma_+ \gamma_-^2}$	$4^{1/3}\, m$	$1{,}58\, m\gamma_\pm$
1-3, 3-1	$AlCl_3$, Na_3PO_4	$\sqrt[4]{\gamma_+ \gamma_-^3}$	$27^{1\backslash 4}\, m$	$2{,}28\, m\gamma_\pm$
2-3, 3-2	$[Ca_3(PO_4)_2]$ $[Al_2(SO_4)_3]$	$\sqrt[5]{\gamma_+^2 \gamma_-^3}$	$108^{1\backslash 5} m$	$2{,}55\, m\gamma_\pm$

1.3. Іонна сила розчину

В результаті експериментальних досліджень виявилося, що іони, які утворяться при електролітичній дисоціації, впливають на іонні коефіцієнти активності, причому, чим більше валентність іона, тим сильніше цей вплив. Для урахування цього впливу Льюісом було запропоновано емпіричне правило іонної сили розчину: середній коефіцієнт активності $\gamma_{\pm}$ речовини, яка дисоціює на іони, є функцією іонної сили *I* розчину; тобто для всіх розчинів з однієї і тією ж іонною силою незалежно від природи електроліту коефіцієнти активності для всіх іонів одного типу (з однаковою валентністю) будуть однакові. При цьому іонна сила *I* для розчину сильного електроліту, що містить *i* типів іонів з концентраціями m_i (або c_i) і зарядами z_i, визначається як

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 \quad \text{або} \quad I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad (1.29)$$

Завдання 2. Розрахувати іонну силу у 0,2 моляльному розчини $CaCl_2$.

Рішення: Іонна концентрація катіона $m_+ = m\nu_+$ = 0,2 моль/кг, заряд його дорівнює двом; а іонна концентрація аніона $m_- = m\nu_-$ = 0,2 · 2 = 0,4 моль/кг, заряд його дорівнює 1. Тоді $I = \frac{1}{2}(0{,}2\cdot 2^2 + 0{,}4\cdot 1^2) = 0{,}6$.

Завдання 3. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,01 моль/кг H_2SO_4 і 0,02 моль/кг $CuSO_4$.

Рішення: При розрахунку іонної сили розчину, що містить суміш електролітів, необхідно враховувати концентрації всіх присутніх у розчині іонів з урахуванням їх зарядів. Концентрації присутніх іонів: $[H^+]$ =0,01·2=0,02; $[Cu^{2+}]$ = 0,02; $[SO_4^{2-}]$ = 0,01+0,02 =0,03. Тоді $I = \frac{1}{2}(0{,}02\cdot 1^2 + 0{,}02\cdot 2^2 + 0{,}03\cdot 2^2) = 0{,}11$.

Оскільки іонна сила розчину електроліту не залежить від природи електроліту, а визначається тільки його концентрацією і зарядом іонів, виведемо прості співвідношення, що зв'язують іонну силу розчину з його концентрацією для різного типу електролітів.

Для 1–1 валентного електроліту $m_+ = m_- = m$, заряд катіона й аніона =1. $I = \frac{1}{2}(m\cdot 1 + m\cdot 1) = m$. Результати аналогічних розрахунків для інших типів електролітів представимо у вигляді таблиці 1.2:

Таблиця 1.2

Тип електроліту	Іонна сила (*I*)
1:1 ($NaNO_3$)	$I = m$
1:2 (Li_2CO_3,$CaCl_2$)	$I = \frac{1}{2}(2\cdot m\cdot 1 + m\cdot 4) = 3\,m$
1:3 ($AlCl_3$, $K_3(PO_4)$)	$I = \frac{1}{2}(3\cdot m\cdot 1 + m\cdot 9) = 6\,m$
2:2 $CuSO_4$	$I = \frac{1}{2}(m\cdot 4 + m\cdot 4) = 4\,m.$
2:3 $Al_2(SO_4)_3$, $Mg_3(PO_4)_2$	$I = \frac{1}{2}(2\cdot m\cdot 9 + 3\,m\cdot 4) = 15\,m.$

Залежність γ від іонної сили розчину дотримується при концентраціях розчинів менш, ніж 0,02 моль/кг, при концентраціях до 0,2 моль/кг це правило виконується приблизно. У розчинах же середніх і високих концентрацій внаслідок великої концентрації іонів ускладнюється характер міжіонної взаємодії, і проявляються індивідуальні властивості електролітів.

1.4. Теорія розчинів сильних електролітів Дебая − Хюккеля

В розчинах сильних електролітів поряд з електростатичними силами притягання й відштовхування між зарядженими частками проявляються ще й сили Ван-дер-Ваальса, сили іон-дипольної взаємодії й інші короткодіючі сили.

В рівнянні для хімічного потенціалу іона $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln m_i + RT\ln\gamma_{m,i}$ перші два доданки дають парціальну вільну енергію одного моля ідеального розчину іонів *i*, а третій доданок характеризує надлишкову вільну енергію у порівнянні з вільною енергією в розчині, що приймається за ідеальний. Розрахунок цієї вільної енергії є основним завданням теорії розчинів електролітів. В загальному випадку завдання досить складне. Тому використовують певні спрощені модельні уявлення. Основою сучасних теорій розчинів електролітів є теорія П.Дебая й Э.Хюккеля. Теорія сильних електролітів Дебая − Хюккеля дає можливості розрахувати енергію електростатичної взаємодії між іонами, роботу утворення (або руйнування) іонних атмосфер. Ця енергія й відрізняє властивості реального розчину електроліту від властивостей ідеального розчину, що містить незаряджені частки. Це розходження може бути виражене через коефіцієнт активності γ. Таким чином, розрахувавши енергію електростатичних взаємодій, можна обчислити і коефіцієнт γ.

Основні положення електростатичної теорії розведених розчинів сильних електролітів Дебая і Хюккеля:

а) сильні електроліти в розчині повністю дисоційовані;

б) приймається, що відстані між іонами нескінченно великі в порівнянні з розмірами самих іонів, тому іони ототожнюються з матеріальними точками, що мають певний заряд (власним об'ємом іонів нехтують);

в) розподіл іонів у розчині відповідає моделі іонної атмосфери - деякий проміжний статистичний розподіл навколо даного іона густини іонів протилежного знака, що швидко убуває з відстанню від центрального іона; передбачається, що до розподілу іонів у розчині може бути застосований принцип Больцмана і що сили, що діють між іонами, по своїй природі електростатичні, електростатична взаємодія розглядається як взаємодія між іоном і його іонною атмосферою;

г) до розподілу заряду навколо іона використовується рівняння Пуассона, що зв'язує густину заряду з потенціалом. Строго говорячи, це рівняння застосовне лише до безперервного заряду. Заряди ж іонів в іонній атмосфері дискретні. Безперервність заряду в цьому випадку можна розглядати як результат деякого статистичного розподілу;

д) приймається, що діелектрична проникність розчинника поблизу іона дорівнює діелектричній проникності розчину.

В теорії Дебая – Хюккеля важливу роль грає поняття про іонну атмосферу, яку варто розглядати як середньостатистичну за часом перевагу іонів протилежного знака поблизу даного центрального іона; як систему, в якій по мірі видалення від центрального іона густина заряду безупинно зменшується. При цьому «радіус» іонної атмосфери є величина, кратна деякій характеристичній довжині. Її не можна розуміти геометрично, як радіус сфери, за якою дія центрального іона стає рівною нулю. Ця величина вказує лише на те, що іонна атмосфера створює в точці, де перебуває центральний іон, такий потенціал, що виник би, якби заряд цієї атмосфери був би розподілений по поверхні найтоншої оболонки сфери радіусом, що відповідає цій характеристичній довжині. Радіус (або товщина) іонної атмосфери $\frac{1}{\chi}$ визначається як

$$\frac{1}{\chi}=\sqrt{\frac{\varepsilon kT1000}{8\pi e^2 N_A I}}=1{,}9\cdot 10^{-10}\sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}} \qquad (1.30)$$

Радіус іонної атмосфери зменшується зі збільшенням іонної сили електроліту I (тобто з ростом концентрації або заряду іонів) і росте з ростом температури T (температурний ефект частково компенсується зменшенням діелектричної проникності ε електроліту при нагріванні).

Теорія Дебая − Хюккеля дозволила знайти вираз для середнього коефіцієнта активності ($\gamma_\pm$) z_+z_- − валентного електроліту:

$$lg\,\gamma_\pm=-|z_+z_-|A\sqrt{I}\,, \qquad (1.31)$$

де A = $1{,}825\cdot 10^6(\varepsilon T)^{-3/2}$. Цей вираз називається граничним законом Дебая − Хюккеля.

Наприклад, у розведеному водному розчині при T=298 К і ε = 78,3 A = 0,509, тому для водних розчинів 1:1 електролітів граничний закон із урахуванням (1.29) запишеться у вигляді: $lg\,\gamma_\pm=-0{,}509\sqrt{m}$.

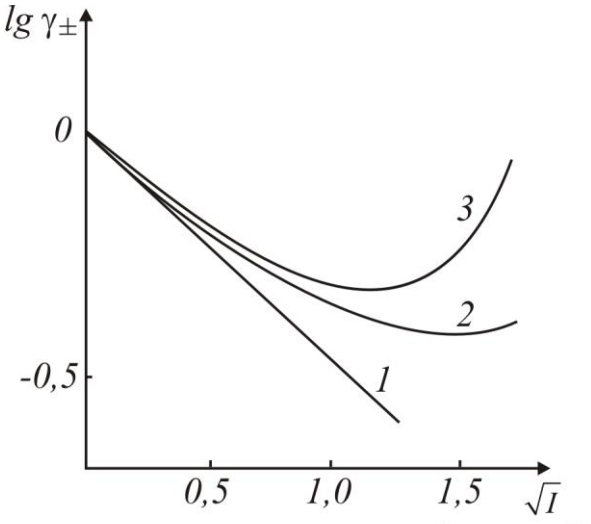


Рисунок 1.1. - Залежність $lg\,\gamma_\pm$ від $\sqrt{I}$

Граничний закон Дебая − Хюккеля (1.31), що виконується тільки у випадку сильно розведених (C ~ 0,01−0.05 моль/л) розчинів (крива 1 рис. 1.1.) теоретично обґрунтував правило іонної сили – для даної іонної сили розчину середній коефіцієнт активності електроліту є величиною постійною і не залежить від природи інших електролітів у розчині.

У другому наближенні теорії Дебая − Хюккеля (крива 2 рис.1.1.), що виправду-ється до концентрацій 0,1 – 0,5 моль/л, був врахований кінцевий розмір іонів введен-ням середнього ефективного діаметра іона α □ середньої відстані при максималь-ному зближенні іонів.

Рівняння другого наближення має вигляд

$$lg\,\gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-|\,A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad (1.32)$$

де $B = 5{,}03 \cdot 10^{11} (\varepsilon T)^{-1/2}$ - коефіцієнт (для водних розчинів $B = 0{,}33 \cdot 10^8$ при T=298К)

Напівемпіричне рівняння Дебая – Хюккеля – Онзагера

$$lg\,\gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-|\,A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C' I \qquad (1.33)$$

враховує зміни діелектричної проникності розчину поблизу іона. Воно дозволяє розрахувати коефіцієнт активності й у концентрованих розчинах, але поправочний коефіцієнт C' тут тільки емпіричний, і обчислити його не можна.

2. Електропровідність розчинів електролітів

Існує дві основні форми провідності електрики в провідниках - електронна й іонна. У зв'язку із цим розрізняють провідники першого і другого роду. В провідниках першого роду (метали) носіями струму є електрони; в провідниках другого роду (розчини електролітів) носії струму – іони. Якісними характеристиками здатності речовини проводити електричний струм є його електропровідність. Електропровідність – це величина, зворотна електричному опору. В електрохімії використовується поняття питомої електропровідності розчину.

Питома електрична провідність розчину електроліту æ — це електрична провідність об'ємів розчину, який знаходиться між двома паралельними електродами, що мають площу по 1 см^2 і розташованими на відстані 1 см один від одного.

Питома електрична провідність æ є величиною, зворотною питомому опору ρ:

$$æ = \frac{1}{\rho} \qquad (2.1)$$

Оскільки для провідників з опором R, довжиною l і площею поперечного перетину S: $R = \frac{\rho \cdot l}{S}$, то й питомий опір $\rho = \frac{RS}{l}$ виміряється в Ом·м або Ом·см.

Відповідно, розмірність питомої провідності виражається зворотною величиною:

$$æ = 1/\rho;\ [æ] = 1/\text{ Ом·м}.$$

Залежність питомої електропровідності від концентрації представлена на рис.2.1. На кривій залежності питомої електропровідності від концентрації, як правило, спостерігається максимум. Зі збільшенням концентрації питома електропровідність спочатку росте, оскільки збільшується кількість іонів у розчині. Однак при подальшому збільшенні концентрації сильних електролітів міжіонна взаємодія зростає настільки сильно, що це приводить до зниження швидкості руху іонів і зменшення питомої електропровідності розчину.

У розчинах слабких електролітів швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, однак зі збільшенням концентрації розчину зменшується ступінь дисоціації, що також приводить до зменшення питомої електропровідності.

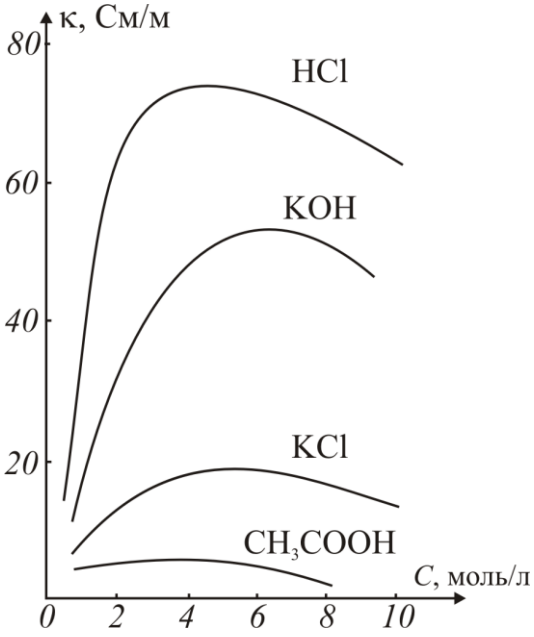


Рисунок 2.1 − Залежність æ від *C*

Рухливості іонів при збільшенні концентрації розчину зменшуються внаслідок зростаючого впливу іонної атмосфери. Тому з метою порівняння замість питомої електропровідності зручніше користуватися молярною електропровідністю. *Молярною електропровідністю розчину* електроліту λ називається електропровідність такого об'єму розчину $V=1/C$ (см^3), в якому міститься 1 моль речовини, причому електроди розташовані на відстані 1см один від одного. Відповідно до визначення молярна й питома електропровідності зв'язані між собою співвідношенням:

$$\lambda = æ \cdot \varphi = æ / C \qquad (2.2)$$

де φ - число кубометрів розчину, в якому знаходиться 1 моль електроліту, величина φ, яка зворотна об'ємної концентрації, називається розведенням, C - концентрація електроліту, виражена в моль/м^3. $[\lambda] = \dfrac{м^2}{Ом \cdot моль}$.

На практиці часто використовують несистемні одиниці:

$$[æ] = \frac{1}{Ом \cdot м} = \frac{См}{м}, \quad [\lambda] = \frac{см^2}{Ом \cdot моль} = \frac{См \cdot см^2}{моль}, \quad [C] = \frac{моль}{л} = \frac{моль}{1000 см^3}$$

Зв'язок питомої і молярної електропровідностей :

$$\lambda = æ \frac{1000}{\tilde{N}} \qquad (2.3)$$

2.1. Вплив зовнішніх параметрів (концентрація, температура, тиск) на величину електропровідності розчину електроліту. Залежність молярної електропровідності від концентрації

Молярна електропровідність розчинів з розведенням збільшується, при досить великому розведенні досягає максимуму і більше не змінюється (рис. 2.2). Це пояснюється тим, що в слабких електролітах з розведенням розчину росте ступінь його дисоціації, тобто збільшується число іонів; в сильних же з розведенням розчину збільшуються відстані між іонами, послаблюються сили взаємного притягання між ними і, отже, збільшуються швидкості руху іонів. Розведення, при якому досягається максимальне значення молярної електропровідності, умовно називається нескінченним, а відповідна йому електропровідність λ_∞ називається *молярною електропровідністю розчину при нескінченному розведенні*. Ця величина відповідає електричної провідності гіпоте-

тичного нескінченно розведеного розчину, що характеризується повною дисоціацією електроліту і відсутністю сил електростатичної взаємодії між іонами. Для слабких електролітів граничне значення λ_0 експериментально досягти не вдається.

Молярна електропровідність сильних електролітів відрізняється від електропровідності слабких електролітів не тільки величиною, але й характером залежності від концентрації (рис. 2.2.)

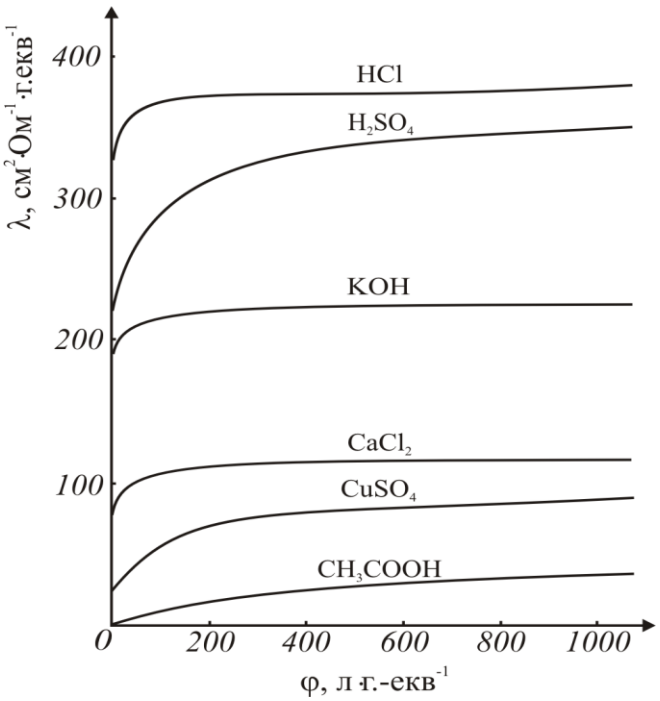


Рисунок 2.2 – Залежність λ від розведення (φ)

На рис. 2.3. подана залежність молярної електропровідності від кореня із концентрації. Ця залежність для слабких електролітів в області більших розведень виражається кривою, а для сильних електролітів– прямою лінією, що описується емпіричним рівнянням Кольрауша

$$\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{C}\,. \qquad (2.4).$$

В цьому рівнянні кутовий коефіцієнт *a* залежить від природи розчинника і температури. В цілому ж другий член $a\sqrt{C}$ характеризує зменшення електропровідності внаслідок взаємного гальмування іонів.

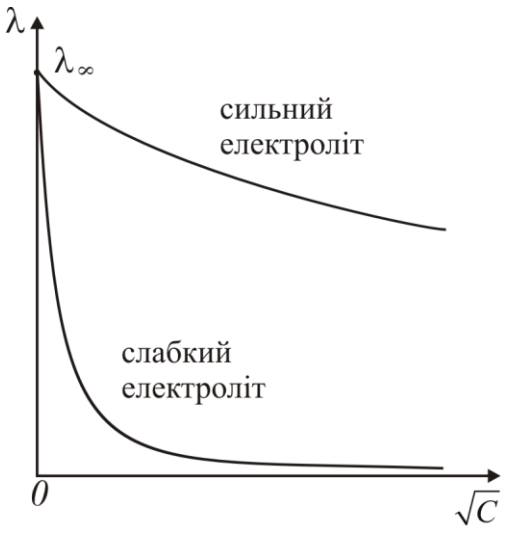


Рисунок 2.3 – Залежність λ від $\sqrt{C}$

Природа гальмування пояснюється існуванням іонних атмосфер. При русі кожного центрального іона до відповідного електрода виникає так зване *електрофоретичне гальмування,* що викликається одночасним протилежно спрямованим рухом іонної атмосфери. Іонна атмосфера розсіюється і виникає в новому місці не миттєво. Тому при русі іона в електричному полі іонна атмосфера перед ним не встигає повністю сформуватися, і густина заряду тут трохи знижена. За іоном же вона трохи підвищена тому, що іонна атмосфера ще повністю не розсіялася. Отже, кожний іон, що рухається, залишає позаду надлишок іонів протилежного знаку, що зменшують швидкість його руху. Це додаткове гальмування називається *релаксаційним*. Очевидно, обидва види гальмування будуть проявляти себе тим сильніше, чим більше концентрація розчину.

При збільшенні концентрації слабкого електроліту змінюється (зменшується) ступінь його дисоціації, що змінює характер впливу концентрації на величину мольної електропровідності. Ця залежність носить нелінійний характер і тільки в області дуже розведених розчинів виходить на лінійний характер залежності.

Оскільки в нескінченно розведеному розчині взаємодія між іонами відсутня, можна вважати, що кожний іон рухається з максимальною швидкістю і незалежно від інших іонів. При цьому виконується закон незалежного переміщення іонів (закон Кольрауша),

$$\lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \qquad (2.5)$$

Для сильних електролітів молярна електропровідність λ_∞ звичайно знаходиться графічною екстраполяцією прямої (2.4) до $C = 0$ (рис. 2.1.2), а для слабких – за законом Кольрауша, як сума $\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$ тому, що в цьому випадку графічна екстраполяція ненадійна. Значення $\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$ можна знайти в довідкових таблицях.

Зі збільшенням температури електропровідність росте. При аналізі причин цього явища необхідно розглянути два фактори: а) зменшення в'язкості середовища, тобто зменшення опору руху іонів, б) можливе зменшення ступеня дисоціації у випадку екзотермічних процесів. Однак, фактор зміни ступеня дисоціації впливає менше, ніж зменшення в'язкості; тому в цілому спостерігається ріст електропровідності при збільшенні температури. Вплив тиску однозначно характеризувати не можна, але в цілому його дія протилежна дії температури: при його зростанні в'язкість збільшується. Отже, з ростом тиску електропровідність повинна зменшуватися, якщо фактор збільшення в'язкості впливає більше, ніж зміна ступеня дисоціації.

На практиці електропровідність розчинів електролітів вимірюють за допомогою електролітичної ячейки, що являє собою скляну посудину, всередині якої розташовані два електроди певної площі, що перебувають на фіксованій відстані один від одного. Для кожної конкретної ячейки відстань між електродами і площа електродів є постійними величинами, отже, постійним для кожної ячейки є і відношення *l/s*, що зветься константою ячейки. Константа ячейки визначається за допомогою каліброваного 0,1 молярного водного розчину KCl, еквівалентна електропровідність якого відома. Як матеріал для електродів використовують платину. Ячейка із заздалегідь визначеною константою заповнюється досліджуваним розчином і за допомогою моста змінного струму із частотою > 500 Гц (щоб уникнути електролізу і поляризації електродів) виміряється опір цього розчину. За виміряним опором розраховують питому електропровідність розчину за формулою: $æ = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$ або $æ = 1/R \cdot Const.$

2.2. Рухливість іонів

Зв'яжемо електропровідність електроліту зі швидкістю руху його іонів в електричному полі. Нехай електричний струм проходить крізь розчин бінарного

електроліту, вміщений у скляну трубку із площею поперечного перетину S м^2, відстань між електродами l м і різниця потенціалів між ними E В. Позначимо u_+' й u_-' — швидкості руху катіонів і аніонів, м/с. Якщо ступінь дисоціації дорівнює α, то концентрації катіонів і аніонів рівні αC_+ і αC_-. За 1 секунду крізь поперечний переріз трубки катіонами буде перенесено $u_+' S\alpha \tilde{N} F$ Кулонів електрики. Аніони у зворотному напрямку перенесуть $u_-' S\alpha \tilde{N}_i F$ Кулонів електрики. Сила струму - це загальна кількість електрики, що проходить крізь поперечний перетин за 1 секунду:

$$I = \left(u_+' + u_-'\right) S\alpha C F . \tag{2.6}$$

Швидкості руху іонів пропорційні напруженості поля $\frac{E}{l}$

$$u_+' = u_+ \frac{E}{l} \text{ і } u_-' = u_- \frac{E}{l}, \tag{2.7}$$

де u_+ й u_- — швидкості іонів при одиничному градієнті потенціалу в 1 В/м, які називають абсолютними швидкостями.

Підставляючи (2.7) в (2.6), одержимо

$$I = \alpha \cdot C \cdot F \left(u_+ + u_-\right) \frac{E \cdot S}{l}. \tag{2.8}$$

За законом Ома $I = \frac{E}{R}$, з іншої сторони: R=$\frac{\rho \cdot l}{S}$, тоді $I = \frac{E \cdot S}{\rho \cdot l}$, але ρ=1/æ, а æ= $\lambda C_м$.

$$I = \lambda \cdot C_M \cdot \frac{E \cdot S}{l} \tag{2.9}$$

Порівнюючи (2.8) і (2.9), одержуємо

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot \left(u_+ + u_-\right). \tag{2.10}$$

Зокрема, для сильних електролітів α = 1 і

$$\lambda = F \cdot \left(u_+ + u_-\right). \tag{2.11}$$

Абсолютні швидкості іонів у багато разів менше швидкості руху молекул у газах і не перевищують 10^{-3} см^2/с·В (крім іонів H^+ і OH^-). Тому абсолютна швидкість звичайно множиться на число Фарадея F (96500 Кл). У такому випадку вона називається рухливістю іона V_i і виражається в одиницях електропровідності $\left[\lambda_i\right] = \frac{\tilde{m}i^2}{\hat{I}\ i\ \cdot i\ \hat{i}\ \ddot{e}\ddot{u}}$, тобто

$$V_+ = Fu_+,\ V_- = Fu_- \tag{2.12}$$

Рухливості іонів при збільшенні концентрації розчину зменшуються внаслідок зростаючого впливу іонної атмосфери.

Підставляючи (2.12) в (2.10) і (2.11), одержуємо

$$\lambda = \alpha \cdot \left(Fu_+ + Fu_-\right) = \alpha \cdot \left(V_+ + V_-\right) = \alpha\left(\lambda_+ + \lambda_-\right). \tag{2.13}$$

і для сильних електролітів

$$\lambda = V_+ + V_- = \lambda_+ + \lambda_- . \qquad (2.14)$$

Для гранично розведеного розчину α = 1, тому

$$\lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty . \qquad (2.15)$$

де λ_+^∞ і λ_-^∞ – рухливості іонів при граничному розведенні.

Рівняння (2.15), яке справедливе як для слабких, так і для сильних електролітів, називається правилом Кольрауша: молярна електрична провідність електроліту при граничному розведенні дорівнює сумі граничних рухливостей катіона й аніона.

Зіставимо рухливості іонів лужних металів у розплавах їхніх солей і у водних розчинах. В розплавлених солях іони лужних металів за величиною рухливості розташовуються в ряд: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$, а в розчинах – $Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Густина заряду іонів тим більше, чим менше їхній радіус. Чим вище густина заряду, тим більше дипольних молекул води притягає іон, тим сильніше він гідратован. За величиною гідратованих радіусів лужні метали розташовуються в ряд, зворотний кристалографічному, тому і відбувається обертання рухомостей іонів при переході від розплаву солей до їхніх розчинів.

Використовуючи (2.11), одержимо іншу форму запису (2.15)

$$\lambda_\infty = F\left(u_+^\infty + u_-^\infty\right), \qquad (2.16)$$

де u_+^∞ і u_-^∞ – абсолютні швидкості руху іонів при граничному розведенні, F – постійна Фарадея.

Завдання 4. Визначити абсолютну швидкість руху іонів натрію.

Рішення. Відповідно до (2.12) $\lambda_+ = Fu_+$, тоді $u_+^\infty = \lambda_+ / F$ = 50,1/ 96500 = = 5,2 $\cdot 10^{-4}$ см/с $\cdot 3600 \approx 2$ см/годину.

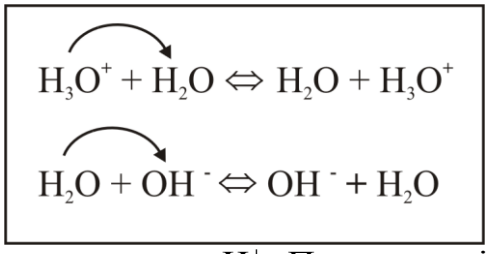
Аналіз рішення показує, що швидкість руху іона мала. Більші ж табличні значення λ_+^∞ і λ_-^∞ пояснюються величезною кількістю часток, що перебувають у молі речовини ($N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Представимо табличні значення граничних рухомостей деяких іонів при T = 298К.

Катіон	λ_+^∞ Ом$^{-1}$·г-екв$^{-1}$·см^2	Аніон	λ_-^∞ ом$^{-1}$·г-екв$^{-1}$·см^2
Li^+	38,6	Cl^-	76,4
Na^+	50,1	NO_3^-	71,4
K^+	73,5	½ SO_4^-	80,0
Ag^+	61,9	$HCOO^-$	54,6
NH_4^+	73,5	CH_3COO^-	40,9
H_3O^+	349,5	OH^-	198,3

Зіставлення λ_∞ окремих іонів указує на аномально високу рухливість іонів гидроксонія (H_3O^+) і гідроксильного іона (OH^-). Причина, імовірно, зв'язана зі своєрідним механізмом руху цих іонів, відмінним від простого переміщення всіх інших іонів в електричному полі (міграційний механізм електропровідності).

Згідно з «естафетною» теорією переміщення іонів H_3O^+ і OH^- відбувається по так званому «естафетному» механізму передачі протона уздовж ланцюжка молекул води від однієї молекули води до іншої. Таким способом здійснюється "фіктивний" рух іонів шляхом обміну протонами H^+. Причому, ці процеси відбуваються з такою швидкістю, що середня тривалість існування іона H_3O^+ дорівнює 10^{-11}с.



2.3. Числа переноса іонів

Переносниками струму в розчинах електролітів служать іони, але тому, що абсолютні швидкості руху аніонів і катіонів у даному розчині неоднакові, більшу частку струму завжди переносять більш швидкі іони.

Величину, за допомогою якої можна виразити частку електрики, яку переносять іони даного виду, називають числом переносу і позначають t^+ для катіонів і t_- − для аніонів. Число переносу іона − це частка електрики, перенесена іонами даного виду

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-},\ t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-}, \tag{2.17}$$

де

$$I_i = z_i F C_i u_i S \tau \tag{2.18}$$

кількість електрики, яку пернесли іони і-*го* виду із зарядом z_i і абсолютною швидкістю u_i через перетин площею S за час τ; C_i — концентрація, F — число Фарадея.

З урахуванням електронейтральності розчину ($z_+C_+ = z_-C_-$) (2.17) прийме вигляд

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-},\ t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \tag{2.19}$$

При цьому очевидно

$$t_+ + t_- = 1. \tag{2.20}$$

Між числами переносу і рухомостями іонів в сильних електролітах існує залежність.

З (2.14) і (2.21) отримуємо

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-} \tag{2.21}$$

або

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \text{ і } \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}. \tag{2.22}$$

З урахуванням (2.15) і (2.22)

$$\lambda_+ = \lambda_0 t_+ \text{ і } \lambda_- = \lambda_0 t_-. \tag{2.23}$$

Одним з методів визначення чисел переносу іонів є метод Гітторфа. Цей метод заснований на загальному рівнянні чисел переносу (2.17) і використовує ті обставини, що при проходженні через електрохімічну систему постійного струму має місце змін складу розчину поблизу електродів. Кількість еквівалентів даного виду іонів, що перемістилися, пов'язана з перенесеною ними частки струму.

Представимо електролізер, умовно розділений на три відділення (Рис. 2.3.1). Приймемо для простоти, що наш електроліт утворює повністю дисоційовані однозарядні катіони й аніони. В початковий момент концентрація електроліту в усіх трьох частинах електролізера однакова (А). Припустимо, що абсолютна швидкість катіона в три рази більше швидкості аніона ($u'_+ = 3u'_-$). Проведемо електроліз розчину електроліту, пропустивши крізь нього 4F електрики.

При проходженні струму катіони будуть рухатися в три рази швидше, ніж аніони; у катодний простір увійде три нових катіони, а в анодний простір увійде один новий аніон (Б).

При пропущенні 4 F електрики, відповідно до закону Фарадея, на катоді повинні розрядитися 4 моля катіонів, а на аноді - 4 моля аніонів (В). Електронейтральність розчину при цьому не порушується, змінюється тільки концентрація електроліту в катодному й анодному відділеннях.

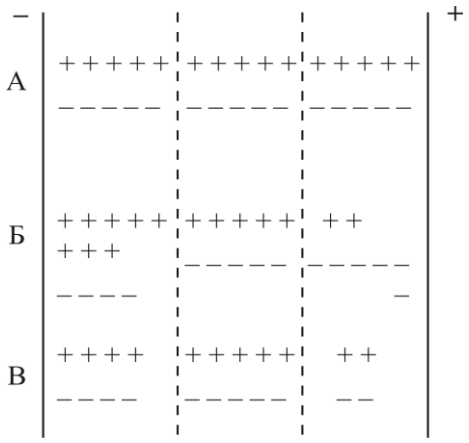


Рисунок 2.4 – Схема електролізера для визначення чисел переносу іонів

Нехай Δm_+ і Δm_- – зменшення кількості електроліту в катодному й анодному відділеннях, тоді

$$\Delta m_+ / \Delta m_- = 3/1 = 3 = u'_+ / u'_- = \lambda_+ / \lambda_- = t_+ / t_-, \qquad (2.24)$$

звідки

$$\frac{t_+}{t_+ + t_-} = \frac{\Delta m_+}{\Delta m_+ + \Delta m_-} \qquad (2.25)$$

або відповідно до (2.20)

$$t_+ = \frac{\Delta m_+}{\Delta m_+ + \Delta m_-} \text{ і } t_- = \frac{\Delta m_-}{\Delta m_+ + \Delta m_-}. \qquad (2.26)$$

Таким чином, вимірявши концентрацію електроліту в катодному й анодному просторі до і після пропущення струму крізь розчин, на підставі (2.26) можна експериментально визначити числа переносу іонів.

З ростом температури абсолютні швидкості руху іонів вирівнюються, і числа переносу прагнуть до 0,5. Це більшою мірою пов'язано з тим, що з підвищенням температури зменшується ступінь гідратації іонів.

2.4. Практичне використання виміру електропровідності розчинів (кондуктометрія)

1. Визначення константи дисоціації слабких електролітів

Вплив електричних зарядів іонів на електропровідність розчину виражається коефіцієнтом електропровідності (f_Λ). Він являє собою відношення:

$$f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}. \qquad (2.27)$$

З рівнянь (2.10) (2.16) і (2.27) витікає, що

$$\lambda = \alpha f_\Lambda \lambda_\infty. \qquad (2.28)$$

В розведених розчинах слабких електролітів електростатична взаємодія між іонами мала, тому ($u_+ + u_- \approx u_+^\infty + u_-^\infty$ і $f_\Lambda = 1$)

$$\lambda = \alpha\lambda_\infty \text{ або } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \qquad (2.29)$$

що дозволяє за допомогою електричної провідності слабкого електроліту визначати ступінь його дисоціації.

Розглянемо який-небудь бінарний слабкий електроліт, константа дисоціації якого відповідно до (1.3) $K_Д = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$. Оскільки $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$, то

$$K_Д = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0^2(1-\frac{\lambda}{\lambda_0})} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda-\lambda_0)}. \qquad (2.30)$$

Це співвідношення дає можливість зв'язати безпосередньо константу дисоціації з електропровідністю. Співвідношення (2.30) було виведено Оствальдом і зветься рівнянням або законом розведення Оствальда. Таким чином, для розрахунку $K_Д$ необхідно визначити еквівалентну електропровідність λ, яка пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням (2.3) $\lambda = æ\frac{1000}{\tilde{N}}$. Питому ж електропровідність визначають на підставі експериментального дослідження опору розчину. Таким чином, послідовність розрахунків наступна: $R \rightarrow æ \rightarrow \lambda \rightarrow \lambda_0 \rightarrow \alpha \rightarrow K_d$.

В сильних електролітах α =1, і рівняння (2.28) буде мати вигляд:

$$\lambda = f_\Lambda \lambda_\infty. \qquad (2.31)$$

І в сильних, і в слабких електролітах при нескінченному розведенні α=1 і $f_{\Lambda\infty}$=1, і молярна електропровідність дорівнює λ_∞.

Завдання 5. Обчислити ступінь і константу дисоціації мурашиної кислоти (HCOOH) з концентрацією C = 0,015 моль/л при температурі 298 К. Питома електрична провідність розчину æ = $6{,}75\cdot10^{-2}$ 1/Ом·см. Граничні молярні провідності іонів H^+ і $HCOO^-$ дорівнюють $349{,}8\cdot10^{-4}$ і $54{,}6\cdot10^{-4}$ м²/Ом·моль, відповідно.

Рішення. $\lambda = 1000\cdot æ / C = 1000 \cdot 6{,}75 \cdot10^{-2} / 0{,}015 = 45{,}0$ См· см²/моль.

$\lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty = (349{,}8 + 54{,}6)\cdot 10^{-4} = 404{,}4$ См·см^2/моль.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = (43{,}2)/(404{,}4) = 0{,}107.$$

Виходячи з (1.3): $K_d = \dfrac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \dfrac{0{,}015 \cdot 0{,}107^2}{(1-0{,}107)} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$.

Завдання 6. При 18°С: $\lambda^\infty_{Na^+}$ = 44,4 (Ом$^{-1}$·см^2/г·моль); $\lambda^\infty_{Í^+}$ = 315; $\lambda^\infty_{ÑÍ_2ÑÍ\,Î\,Na}$ = 78,1. Визначити значення константи дисоціації оцтової кислоти, якщо æ (при C=0,001 г·моль /л) = 4,1·10^{-5} Ом$^{-1}$· см$^{-1}$.

Рішення. $\lambda^\infty_{CH_2COOH} = \lambda^\infty_{Í^+} + \lambda^\infty_{CH_2COONa} - \lambda^\infty_{Na^+} = 348{,}7$ (Ом$^{-1}$см^2/г· моль);

Згідно з (2.3, 2.29) $\lambda = æ\dfrac{1000}{\tilde{n}} = \dfrac{4{,}1\cdot^{-5}\cdot 10^3}{10^{-2}} =$ 41 (Ом$^{-1}$см^2/г·моль);

$\alpha = \dfrac{\lambda}{\lambda_\infty} = \dfrac{41}{348{,}7} =$ 0,118 і $K_d = \dfrac{\alpha^2 \tilde{N}}{1-\alpha} = \dfrac{0{,}001 \cdot 0{,}118^2}{(1-0{,}118)} = 1{,}57 \cdot 10^{-5}$.

2. Кондуктометричне титрування

Кондуктометричним називається титрування, в процесі якого безупинно змінюється електропровідність розчину, який титрується, і точка еквівалентності визначається по зламу кривої залежності електричної провідності титруємого розчину від кількості реагенту, що титрує. Різка зміна електропровідності відбувається тоді, коли в процесі титрування утворяться (або зникають) малодисоційовані речовини або важкорозчинні сполуки.

Хід кривої титрування зручно простежити на прикладі реакції нейтралізації сильної кислоти сильною основою, в результаті якої утворюється вода: $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = H_2O + Na^+ + Cl^-$ (рис. 2.5.).

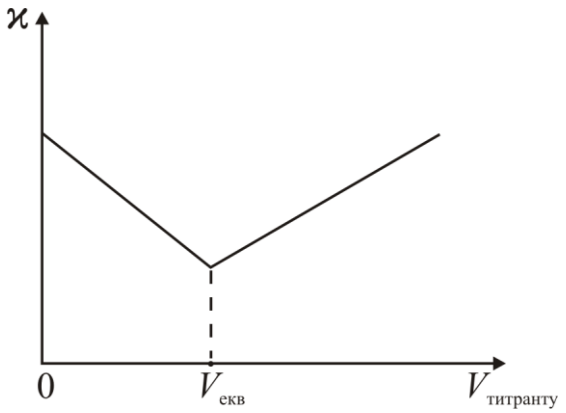


Рисунок 2.5. – Залежність питомої електропровідності від об'єму титранту

При титруванні до точки еквівалентності електрична провідність забезпечується іонами H^+, Cl^- і Na^+. Іони H^+ мають найбільш високу рухливість, але в процесі титрування їхня кількість зменшується, і електрична провідність розчину падає (рис. 2.5.). У надлишку реагенту електропровідність розчину визначається іонами $Cl^- + Na^+$ і більш рухливими OH^-.

Зі збільшенням кількості NaOH електропровідність розчину зростає. Мінімум електричної провідності розчину відповідає точці еквівалентності. Кондуктометричне титрування є зручним методом аналізу кольорових і мутних розчинів, перевагою цього методу на відміну від титрометричного є також можливість його автоматизації і ряд інших переваг.

3. Визначення добутку розчинності.

Кондуктометричний метод аналізу є одним з найбільш точних способів визначення розчинності важкорозчинених сполук. Звичайно розчинність речовин визначають випаровуванням насиченого розчину, зважують сухий залишок і розраховують його концентрацію. Але у випадку важкорозчинних сполук їхня концентрація дуже мала (наприклад, розчинність AgBr – $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л), тобто 10 литрів такого розчину вміщують лише $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ г/л. Кондуктометрический метод заснований на вимірі електропровідности розчину, який знаходиться в рівновазі з твердим осадом малорозчинного сильного електроліту. Якщо відома рухомість катіона λ_+^∞ і аніона λ_-^∞, на які дисоціює важкорозчинна сіль в сильнорозведеному розчині, і якщо експериментально визначити питому елктричну провідність æ розчину, можна розрахувати розчинність електроліту з урахуванням (2.5) и (2.15): $C = 1000 \cdot æ / (\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty)$, оскільки для розведених розчинів важкорозчинених сполук можна прийняти $\lambda = \lambda_0$. Якщо відома розчинність солі, можна розрахувати її добуток розчинності (ДР). ДР солі – це добуток концентрацій іонів в насиченому розчині, які піднесені в ступені, відповідні стехіометричним коефіцієнтам молекул солі. Наприклад, для гідроксиду свинцю $Pb(OH)_2$ ДР = $[Pb^{2+}] \cdot [OH^-]^2$.

3. Електродні рівноваги й електрорушійні сили

3.1 Електрохімічні ланцюги і гальванічні елементи

Багато хімічних реакцій є окислювально-відновними. Наприклад, при зануренні цинкової пластинки в розчин сульфату міді самовільно протікає реакція

$$CuSO_4 + Zn \rightarrow Cu + ZnSO_4,$$

в результаті якої атоми цинку окислюються, а іони міді відновлюються. При такому проведенні процесу енергія хімічної реакції перетворюється в теплову енергію. Але якщо провести процеси окислювання і відновлення роздільно і здійснити передачу електронів через зовнішній ланцюг, можна використовувати енергію хімічної реакції для здійснення роботи. У цьому випадку електрохімічний ланцюг діє як джерело струму. Такі ланцюги називають гальванічними елементами.

У будь-якому елементі окислювальна реакція відбувається на негативному електроді (аноді), а відновна - на позитивному електроді (катоді). На поверхні контакту двох провідних фаз електрохімічної системи (різної хімічної природи, агрегатного стану і типу провідності) спостерігаються стибки потенціалу. Сума стрибків потенціалу на всіх границях розділу фаз рівноважної електрохімічної системи називається електрорушійною силою (ЕРС) елемента або ланцюга. Вона може бути безпосередньо обмірена як різниця потенціалів фаз, що перебувають на кінцях ланцюга.

Одним з найбільш простих гальванічних елементів є елемент Даніеля або елемент Якобі, що складається із двох електродів − цинкового і мідного, занурених в відповідні розчини сульфатів цинку і міді, які розділені пористою перегородкою (рис. 3.1.)

Цинковий електрод заряджається негативно стосовно мідного. При замиканні зовнішнього ланцюга цинк розчиняється. Відбувається реакція: $Zn=Zn^{2+}+2e-$ (окислювання), а на мідному електроді виділяється мідь:

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ (відновлення).

Загальний процес є сумою процесів, що протікають на окремих електродах:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}.$$

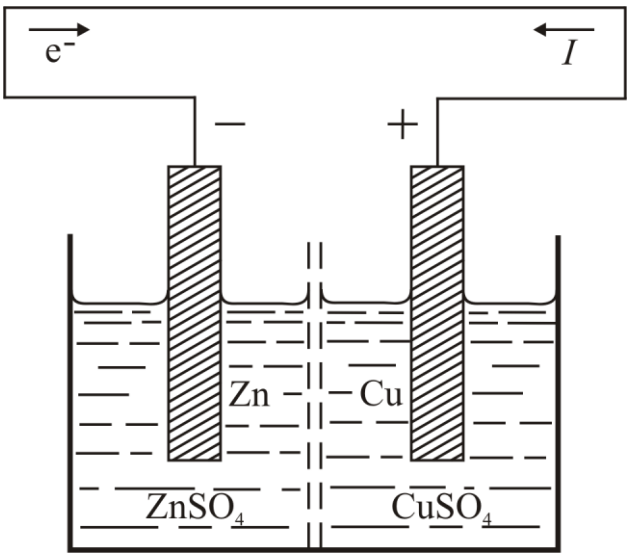


Рисунок 3.1. – Схема елемента Даніеля-Якобі

Форма запису і знак окремого електрода визначаються правилами, затвердженими конвенцією Міжнародного союзу по чистій і прикладній хімії (Стокгольм, 1953). Відповідно до цього правила будь-яка електрохімічна система записується в такий спосіб: спочатку вказується матеріал одного із двох утворюючих її електродів, потім розчин, який примикає до цього електроду, далі розчин, що контактує із другим електродом і, нарешті, матеріал другого електрода.

При такому схематичному записі електрохімічної системи всі утворюючі її фази відділяються друг від друга безперервною вертикальною рискою, речовини, що входять в одну фазу, вказуються у вигляді відповідних символів і розділяються комами, розчини, що контактують, у випадку змішування рідини розмежовуються однією пунктирною вертикальною рискою, у випадку рідинної сполуки з елімінованим дифузійним потенціалом − здвоєною пунктирною вертикальною рискою. Негативний електрод (анод) прийнято писати ліворуч.

Так, наприклад, елемент Даніеля - Якобі схематично запишеться:

1 2 3 4

(–)Cu|Zn|$ZnSO_4$(aq) ‖ $CuSO_4$(aq)|Cu(+)

Різниця потенціалів гальванічного елемента визначається сумою чотирьох стрибків потенціалу. Цифри на схемі вказують на границі розділу фаз, на яких мають місце відповідні стрибки потенціалу: 1 − контактний потенціал; 2 і 4 − стрибок потенціалу на границі метал − розчин його солі; 3 – дифузійний потенціал. Найбільший інтерес представляє стрибок потенціалу на границі метал − розчин його солі.

Стрибок потенціалу на границі метал - розчин його солі

Цей стрибок потенціалу з'являється в результаті спрямованого переходу заряджених часток крізь поверхню контакту фаз. Сам рух зарядів і напрямок руху обумовлені тим, що робота виходу іона або електрона з металу $A_м$ відмінна по величині від енергії взаємодії U_p цієї частки із частками розчину (сольватація, міжіонні кулоновські сили, тощо). Якщо $U_p > A_м$, носії електричного заряду

переходять у розчин, а метал здобуває заряд, протилежний за знаком заряду часток, які переносяться.

Трохи спрощено картину виникнення електродного стрибка потенціалу можна представити в такий спосіб. Візьмемо мідну пластинку, опустимо її в розчин $CuSO_4$. Іони міді перебувають одночасно в кристалічній решітці металу й у розчині. Перехід їх з металу характеризується роботою, яка дорівнює різниці енергій виходу іона з металу $A_м$ і гідратації іона в розчині U_p. В разі випадку, коли $A_м > U_p$, іони міді будуть переходити з розчину в кристалічну решітку, і мідна пластинка зарядиться позитивно. Це означає , що електричні потенціали металу і розчину (гальвані-потенціали, які визначаються роботою переходу одиничного заряду з нескінченно віддаленої точки вакууму в об'єм даної фази), також зміняться.

Електростатична взаємодія між зарядженим металом і іонами розчину перешкоджає безмежному переходу іонів в одному напрямку. В остаточному підсумку в системі метал - розчин електроліту встановлюється рухлива рівновага, а на границі розділу фаз виникає подвійний електричний шар, утворений надлишковим зарядом металу й іонами розчину.

Кількісно електродна рівновага може бути описана за допомогою величини електродного стрибка потенціалу $\Delta\varphi$. Робота, що відбувається при рівноважному переході dn молей речовини (іонів) з фази 1 у фазу 2, складається з максимально корисної роботи хімічного перетворення:

$$dA'_{max} = -dG = -(\mu_2 - \mu_1)\,dn \qquad (3.1)$$

і електричної роботи переносу заряду:

$$dA_{ел} = dq\,(\varphi_2 - \varphi_1) = \Delta\varphi \cdot z \cdot e \cdot N_A \cdot dn, \qquad (3.2)$$

де z – заряд іона в одиницях заряду електрона; e – $1.602191 \cdot 10^{-19}$, Кл; N_A – число Авогадро; $eN_A = F$ – число Фарадея (≈96500 Кл/моль); φ_1 и φ_2 – гальвані-потенціал фаз; dq – величина заряда, який перенесено.

Оскільки обидві роботи відбуваються одночасно і $dA'_{max} = dA_{эл}$, то

$$(\mu_1 - \mu_2) = z(\varphi_2 - \varphi_1) \qquad (3.3)$$

або

$$\begin{aligned} \overline{\mu}_{ji} &= \mu_i + zF\varphi \\ \varphi_i &= \mu_j + zF\varphi_j = Const \end{aligned} \qquad (3.4)$$

Функція $\overline{\mu}_{ji}$ називається електрохімічним потенціалом компонента i у фазі j:

$$\overline{\mu}_{ji} = \mu_{ji} + zF\varphi_{ji}. \qquad (3.5)$$

Електрохімічний потенціал являє собою парціальний мольний ізобарно-ізотермічний потенціал dG/dn_i, але включає в якості доданку електричну роботу переносу 1 молю речовини у вакуум з даної фази з потенціалом φ_j.

У стані рівноваги електрохімічний потенціал компонента в кожній з фаз системи є постійною величиною.

Відповідно до рівняння (3.3) міжфазний стрибок потенціалу, у тому числі й електродний стрибок потенціалу, визначається рівнянням:

$$\Delta\varphi = \Delta\mu/z, \qquad (3.3а)$$

При розрахунку величини стрибка потенціалу на границі метал – розчин солі хімічний потенціал іона в металі (наприклад, μ_2) можна вважати постійним:

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_i^0 - \mu_i^2}{zF} + \frac{RT}{zF} ln\, a_i = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} ln\, a_i \ , \qquad (3.6)$$

де $\Delta\varphi$ – стрибок потенціалу при $a_i = 1$.

Таким чином, потенціал і знак потенціалу на границі метал – розчин солі залежать від природи металу, активності іонів у розчині й температури. Тому метал може заряджатися щодо розчину як позитивно, так і негативно.

Контактна різниця потенціалів

Контактний потенціал або контактна різниця потенціалів виникає на границі метал - метал і визначається різницею робіт виходу електрона, що може мати значну величину (до декількох Вольтів). Контактний потенціал можна визначити з незалежних вимірів. Облік контактної різниці потенціалів необхідний тому, що правильно розімкнутий електрохімічний ланцюг повинен закінчуватися однаковими металами. Звичайно це здійснюється в результаті підключення до обох електродів мідних проводів.

Із загальної умови рівності (3.3а) витікає, що рівноважна контактна різниця потенціалів

$$\Delta\varphi_{M_1|M_2} = \mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2} / F \, , \qquad (3.7)$$

де μ_e – хімічний потенціал електрона.

Із цього співвідношення видно, що включення в ланцюг між двома металевими провідниками третього не змінить різниці потенціалів на кінцях ланцюга тому, що додаються два стрибки потенціалу, які взаємно компенсують один одного. Дифузійний потенціал (E_D) і причини його виникнення розглянемо трохи пізніше.

Електрохімічний ланцюг перебуває в рівновазі, якщо на всіх міжфазних границях досягнуті рівновага і виключений дифузійний потенціал. У цьому випадку різниця потенціалів між кінцями провідників першого роду, приєднаних до електродів, називається електрорушійною силою (ЕРС) гальванічного елемента.

3.4. Електрорушійна сила гальванічного елемента

Розглянемо окислювально-відновну реакцію, що протікає оборотно в електрохімічному елементі, у загальному виді

$$aA + bB = dD + eE \qquad (3.8)$$

Відповідно до рівняння ізотерми хімічної реакції енергія Гіббса цієї реакції дорівнює

$$-\Delta G = RT\left(ln\, K_a - ln \frac{\left(a'_D\right)^d \left(a'_E\right)^e}{\left(a'_A\right)^a \left(a'_B\right)^b} \right), \qquad (3.9)$$

де K_a – константа рівноваги, a'_A, a'_B, a'_D, a'_E – початкові (нерівноважні) активності реагентів.

З іншого боку, проходження електричного струму крізь розчин супроводжується переносом іонів. Витрачена на це електрична робота дорівнює добутку перенесеного заряду на різницю потенціалів. Якщо перенесено 1 моль іонів електроліту, то електрична робота $A = Uz$. Якщо процес проводиться оборотно при постійних P і T, то ця робота дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса токоутворюючого процесу, а $U = E$, E – ЕРС гальванічного елемента:

$$-\Delta G = A'_{max} = zFE \tag{3.10}$$

Електрорушійною силою (ЕРС) *елемента* E називається різниця рівноважних потенціалів, що виникає, коли елемент працює *в зворотних умовах.* Тому ЕРС потрібно вимірювати при умовах, коли електричний струм, що проходить крізь гальванічний елемент, можна вважати нескінченно малим. Простіше всього цього можна досягти шляхом компенсації ЕРС гальванічного елемента зовнішньої, протилежно спрямованою різницею потенціалів, що відрізняється від ЕРС гальванічного елемента на нескінченно малу величину. У цьому випадку процеси в гальванічному елементі протікають нескінченно повільно, і нескінченно малої зміни зовнішньої різниці потенціалів досить для того, щоб електродні процеси стали проходити у зворотному напрямку.

Електрорушійна сила електрохімічного елемента є величиною позитивною тому, що вона відповідає завжди певному процесу, що протікає самодовільно і тому робота такого процесу позитивна. При цьому ЕРС елемента вважається позитивною, якщо електрохімічний ланцюг записаний так, що катіони при роботі елемента проходять у розчині від лівого електрода до правого й у тому же напрямку рухаються електрони в зовнішньому ланцюзі. При цьому лівий електрод є негативним (анодом), а правий - позитивним (катодом).

З урахуванням (3.9) і (3.10)

$$E = \frac{RT}{zF}\left(ln\, K_a - ln \frac{\left(a'_D\right)^d \left(a'_E\right)^e}{\left(a'_A\right)^a \left(a'_B\right)^b} \right) \tag{3.11}$$

Стандартною ЕРС (E^0) називають ЕРС елемента, що відноситься до стандартних умов, коли $a'_A = a'_B = a'_D = a'_E = 1$. У цьому випадку

$$E^0 = \frac{RT}{zF} ln\, K_a \tag{3.12}$$

Якщо підставити в (3.11) вираз з (3.12), одержуємо *рівняння Нернста* для розрахунку ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} ln \frac{a'_D a'_E}{a'_A a'_B} \tag{3.13}$$

Якщо в реакції (3.8) один з реагентів - тверда речовина (а активність чистої конденсованої фази є постійною величиною), то логарифм цієї константи автоматично включається у величину стандартної ЕРС, визначеною експериметальним шляхом і наведеною в довідниках. Тому формально замість активності твердої речовини в (3.13) варто підставляти одиницю.

Так, наприклад, для елемента Даніеля-Якобі при 298 К

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Zn^{2+}} a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} a_{Zn}} = E^0 + \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \qquad (3.14)$$

Стандартна ЕРС елемента Даніеля-Якобі E^0 =1,1 В.

Якщо один з реагентів — газ, то замість активності варто підставляти його відносну фугитивність $\tilde{f} = \frac{f_i}{f_i^0}$, а у випадку низьких тисків — відносний парціальний тиск $\tilde{p} = p_i / p_i^0$ (f_i^0 і p_i^0 — фугитивність і тиск газу в стандартних умовах).

Таким чином, ЕРС гальванічного елемента повністю визначається величиною $-\Delta G_{P,T}$ хімічної реакції, що протікає в гальванічному елементі. Вимірюючи E, можна знайти ΔG і навпаки, за табличним значенням ΔG^0 можна розрахувати ЕРС відповідного гальванічного елемента.

Вимір ЕРС при різних температурах дозволяє розрахувати ΔH і ΔS реакції. Для цього треба підставити (3.10) $-\Delta G = zFE$ у рівняння Гіббса-Гельмгольца $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$, внаслідок чого одержимо

$$zFE = -\Delta H + zFT \frac{dE}{dT}, \qquad (3.15)$$

звідки

$$T\Delta S = zFT \frac{dE}{dT} \text{ або } \Delta S = zF \frac{dE}{dT}, \qquad (3.16)$$

де $\frac{dE}{dT}$ — температурний коефіцієнт ЕРС.

У самодовільному необоротному процесі $\Delta G < 0$, тому максимальна корисна електрична робота $A'_{max} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S > 0$ — позитивна.

Якщо $\frac{dE}{dT} < 0$, то електрична робота $A'_{max} = -\Delta H + TzF \frac{dE}{dT}$ менше теплового ефекту реакції ΔН. Якщо $A < \Delta H$, це значить, що тільки частина енергії хімічної реакції перетворюється в роботу, а частина виділяється у вигляді теплоти в навколишнє середовище. Такий гальванічний елемент в ізотермічних умовах віддає теплоту в навколишнє середовище або нагрівається в адіабатичних умовах.

Якщо $\frac{dE}{dT} > 0$, то електрична робота більше теплового ефекту реакції, недостачу енергії система бере з навколишнього середовища або охолоджується в адіабатичних умовах.

Оскільки $\Delta G = -zFE$ і $\Delta S = zF \frac{dE}{dT}$, то ΔH реакції пов'язано з ЕРС електрохімічного елемента і температурним коефіцієнтом рівнянням:

$$\Delta H = -zF\left(E - T \frac{dE}{dT}\right). \qquad (3.17)$$

3.5. Електродні потенціали

Гальванічний елемент складається з електродів або напівелементів. З таких напівелементів можна скласти будь-які гальванічні елементи. Але ще Гіббс указував на те, що неможливо експериментально виміряти різницю електричних потенціалів між двома точками, що перебувають у різних фазах, наприклад між металом і розчином його солі. Те, що фактично виміряється, − це різниця потенціалів між двома точками з однаковими електродами. Такими точками є дві клеми вимірювального приладу. Різниця потенціалів між двома фазами не можна також розрахувати теоретично, оскільки невідомі абсолютні значення хімічних потенціалів.

У цьому, однак, немає необхідності, оскільки всю необхідну для розрахунків інформацію можна одержати, вимірюючи ЕРС гальванічних ланцюгів, складених з різних електродів. Для зведення в єдину систему численних експериментальних даних і порівняння різних електродів зручно вибрати потенціал одного з них за початок відліку і порівнювати ЕРС ланцюгів, що складаються із цього електрода та інших.

Для практичних цілей досить мати умовні величини, що характеризують потенціали різних електродів стосовно потенціалу якого-небудь електрода, обраного за стандарт. Знаючи ці величини для двох напівелементів, можна визначити ЕРС складеного з них ланцюга. Таким еталонним електродом є стандартний водневий електрод (платиновий електрод, занурений в електроліт, що містить іони водню і крізь який пропускається газоподібний водень – $H^+|H_2|Pt$) з активністю водневих іонів у розчині, рівною одиниці, тиском водню, рівному 1 атм. і при температурі 298 К. Його потенціал при будь-якій температурі умовно прийнятий рівним нулю. У такому випадку умовним електродним потенціалом електрода приймають ЕРС гальванічного елемента, складеного із будь-якого електрода і стандартного водневого електрода. Цю величину називають електродним потенціалом даного електрода (E). Стандартним електродним потенціалом електрода називається потенціал за умови, що активність іонів, що беруть участь в електродному процесі, так званих потенціалвизначаючих іонів, дорівнює одиниці.

Всі процеси, що протікають на електродах, прийнято записувати як процеси відновлення:

$$M^{z+} + ze^{\square} \text{ Ъ } M. \qquad (3.18)$$

Наприклад, для реакції, що протікає на мідному електроді ($Cu^{2+} + 2e = Cu^0$), рівняння Нернста для окремого електрода запишеться:

$$E = E_0 + RT/2F \ln a_{Cu^{2+}}. \qquad (3.19)$$

У загальному випадку формула Нернста запишеться:

$$E = E_0 + RT/z \ln a_M{}^{z+}, \qquad (3.20)$$

для Т = 298 К рівняння Нернста прийме вид :

$$E = E_0 + 0{,}059/z \lg a_M{}^{z+}. \qquad (3.21)$$

При цьому стандартний електродний потенціал вважається позитивним, якщо електрод заряджений більш позитивно, ніж стандартний водневий електрод, і негативним, якщо електрод заряджений більш негативно, ніж стандартний водневий електрод. Стандартні електродні потенціали по відношенню до водневої шкали при 298 К розташовуються у ряд.

Наприклад:

Електрод	$Li^+\|Li$	$Zn^{2+}\|Zn$	$H^+\|H_2\|Pt$	$Cu^{2+}\|Cu$	$F^+\|F_2\|Pt$
E^0, В	−3,04	−0,763	0,00	+0,337	+2,87

В електрохімічному елементі на електроді з потенціалом, розташованим праворуч в електрохімічному ряді, буде протікати реакція відновлення, на іншому електроді буде відбуватися процес окислювання.

Використовуючи ряд стандартних електродних потенціалів, можна обчислити стандартну ЕРС електрохімічного елемента.

Стандартна ЕРС елемента дорівнює стандартному електродному потенціалу правого електрода мінус стандартний електродний потенціал лівого електрода.

$$E^0 = E_0^+ - E_0^- \qquad (3.22)$$

Наприклад, для елемента (−)$Zn|Zn^{2+}$ММ $Cu^{2+}|Cu$(+) Даніеля-Якобі стандартна ЕРС дорівнює E^0 =0,337− (−0,763)=1,100 В.

Ряд стандартних потенціалів з використанням рівняння Нернста дозволяє розрахувати електродні потенціали в будь-яких умовах. Крім того, він характеризує порівняльну активність металів - метали, що знаходяться ліворуч в ряду напруг, витісняють із розчинів солей метали, що знаходяться праворуч. Тобто чим більш потенціал металу є негативним, тим він хімічно більш активний, отже, користуючись рядом стандартних потенціалів, можна визначити напрямок хімічної реакції, не проводячи неї.

Завдання 7. Користуючись таблицями стандартних потенціалів, установити, в якому напрямку йде хімічна реакція в гальванічному елементі, складеному з таких електродів: Pt│ Fe^{3+}, Fe^{2+} і Pt│Tl^{3+},Tl^+ .

$\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 1$, $\frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{TI^+}} = 1$.

Рішення. Виписуємо значення стандартних потенціалів:

$\mathring{A}^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt} = 0{,}771$В, $\mathring{A}^0_{Tl^{3+},Tl^+|Pt} = 1{,}25$В.

Отже, в даних умовах електрод Fe^{3+}, Fe^{2+} │Pt негативний ($Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$), а Tl^{3+},Tl^+ │Pt − позитивний ($Tl^{3+} + 2e = Tl^+$), тому реакція в гальванічному елементі протікає за наступною схемою:

$2Fe^{2+} + Tl^{3+} = 2Fe^{3+} + Tl^+$.

Задача 8. Чи можна цинковим пилом відновити іони металів з водяних розчинів $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ (активність металу дорівнює одиниці)?

Рішення. Випишемо значення стандартних електродних потенціалів:

$E^0_{Zn^{2+}|Zn}$ = – 0,763В, $E^0_{Fe^{2+}|Fe}$ = – 0,440В, $E^0_{Ni^{2+}|Ni}$ = – 0,250В, $E^0_{Cu^{2+}|Cu}$ = 0,337В

Процес відновлення іонів заліза, нікелю й міді в даних умовах буде самодовільним процесом тому, що електродний потенціал цинку більш негативний у порівнянні з усьома іншими.

3.6. Класифікація електродів

Залежно від природи електродної реакції розрізняють кілька типів електродів.

Електроди першого роду

Електродом першого роду називається метал або неметал, занурений у розчин, що містить його іони.

Для металевих електродів $M^{z+}|M$, оборотних відносно катіонів (наприклад $Cu^{2+}|Cu$), рівняння електродної реакції $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$; і електродний потенціал (з урахуванням того, що активність металу постійна і дорівнює одиниці) дорівнює:

$$E_{M^{z+}|M} = E^0_{M^{z+}|M} + \frac{RT}{zF} ln\, a_+ \qquad (3.23)$$

де a_+ — активність іонів металу в розчині.

Для неметалічних електродів $A^{z-}|A$, оборотних відносно аніонів (наприклад $Se^{2-}|Se$) рівняння електродної реакції $A + ze^- = A^{z-}$ електродний потенціал

$$E_{A^{z-}|A} = E^0_{A^{z-}|A} - \frac{RT}{zF} ln\, a_- \qquad (3.24)$$

Електроди другого роду

Електродом другого роду називають систему, в якій метал покритий шаром його труднорозчинної (нерозчинної) сполуки (МА), а в розчині перебувають аніони, однойменні з аніонами труднорозчинної сполуки. Таким чином, в електродах другого роду обов'язковим є наявність труднорозчинної сполуки (дуже часто такі електроди називаються за назвою цієї труднорозчинної сполуки).

Електрод другого роду записується у вигляді схеми $A^{z-}|MA|M$

Електрохімічний процес $M^{z+} + ze^- \rightleftarrows M$ супроводжує хімічна реакція, що приводить до осадження або розчинення труднорозчинної сполуки МА: $MA \rightleftarrows M^{z+} + A^{z-}$. Сумарна електродна реакція: $MA + ze^- \rightleftarrows M + A^{z-}$. Якщо прийняти активності $a_{MA} = a = 1$, потенціал електрода другого роду

$$E_{A^{z-}|MA|M} = E^0_{A^{z-}|MA|M} - \frac{RT}{zF} ln\, a_- \qquad (3.25)$$

де a_- – активність аніонів у розчині.

Електроди другого роду широко застосовуються в електрохімічних вимірах як електроди порівняння, тому що їхній потенціал стійкий за часом і добре відтворюється.

Приклади електродів другого роду - каломельний і хлорсрібний електроди.

Каломельний електрод**:** $Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg$ складається із ртуті, покритою пастою, що містить каломель (хлорид ртуті Hg_2Cl_2), і зануреної у розчин хлориду калію KCl.

Електродна реакція: $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- \rightleftarrows Hg + Cl^-$

Електродний потенціал: $E_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = 0,2678 - 0,059\,lg\,a_{Cl_-}$ при 298 К

Хлорсрібний електрод $Cl^-|AgCl\,|Ag$ являє собою срібну пластинку, покриту шаром хлориду срібла і занурену у розчин HC1.

Електродна реакція: $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$

Електродний потенціал: $E_{Cl^-|AgCl|Ag} = 0,2224 - 0,059\,lg\,a_{Cl_-}$ при 298 К

Газові електроди

Газовий електрод складається з інертного металу, що контактує одночасно з газом і розчином, що містить іони цього газу. Як правило, інертним металом є платина, електролітичним шляхом покрита платиновою черню — осадом, що забезпечує більшу істинну поверхню електрода. Це сприяє нагромадженню значної кількості газу за рахунок його адсорбції такою платиною й установленню рівноваги між газом та його іонами в розчині. Відмітною ознакою газового електрода є наявність газу, що пропускається крізь розчин електроліту. Такі електроди і називаються відповідно до назви газу.

Прикладами газових електродів можуть служити водневий, кисневий і хлорний електроди.

Водневий електрод: $H^+|H_2\,|\,Pt$

Електродна реакція: $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$

Для газових електродів замість активності газу використовується його парціальний тиск.

Потенціал водневого елемента:

$$E_{H^+|H_2|Pt} = E^0_{H^+|H_2|Pt} - \frac{RT}{2F} ln \frac{a^2_{H^+}}{\tilde{p}_{H_2}} \qquad (3.26)$$

Оскільки стандартний потенціал водневого електрода при всіх температурах прийнятий рівним нулю, то при $\tilde{p}_{H_2}$=1 потенціал водневого електрода визначається величиною *p*H розчину.

Оскільки ln a_+ =2,303 lg a_+ = − 2,3031*p*H, то (3.26) буде мати вигляд

$$E_{H^+|H_2|Pt} = \frac{RT}{2F} ln \frac{a^2_{H^+}}{\tilde{p}_{H_2}} = \frac{RT}{2F}\left(2 ln\, a_{H+} - ln\, \tilde{p}_{H_2}\right) = -\frac{2.303RT}{2F}\, pH - \frac{RT}{2F} ln\, \tilde{p}_{H_2} \qquad (3.27)$$

При Т=298К $E_{H^+|H_2|Pt} = -0,059\,pH - 0,0129\,ln\,\tilde{p}_{H_2}$

При $\tilde{p}_{H_2} = 1$: $E_{H^+|H_2|Pt} = -0,059\,pH$

Окислювально-відновні електроди

Окислювально-відновний електрод складається з інертного металу (платинована платина), вміщеного у розчин речовини із двома різними ступенями окислювання. Наприклад,

$$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt. \qquad (3.28)$$

Сам метал у цих системах не приймає участі в хімічній реакції, а лише виконує функцію переносника електронів в електродній реакції.

Розрізняють прості і складні окислювально-відновні електроди.

В простих окислювально-відновних електродах Ox,Red|Pt в електродній реакції змінюється тільки валентність іонів, а не їхній тип: Електродний потенціал для (3.28):

$$E_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt} = E^0{}_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt} + \frac{RT}{zF} ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \ . \qquad (3.29)$$

У загальному випадку для реакції $Ox+ze^{-}$ Ъ Red

$$E_{Ox,Red} = E^0_{Ox,Red} + \frac{RT}{zF} ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (3.30)$$

де a_{Ox} і a_{Red} — активність окисленої і відновленої форми речовини.

В складних окислювально-відновних електродах в електродних реакціях змінюється не тільки ступінь окислювання, але й вид часток, що беруть участь у реакції .

Наприклад на електроді $MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ \mid Pt$

протікає електродна реакція: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ Ъ $4H_2O + Mn^{2+}$

Потенціал цього електрода:

$$E_{H^+,MnO_4^-,Mn^{2+}|Pt} = E^0_{H^+,MnO_4^-,Mn^{2+}|Pt} + \frac{RT}{5F} ln \frac{a_{MnO_4^-} a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}} \qquad (3.31)$$

3.6. Типи гальванічних ланцюгів

Електрохімічні елементи, які безпосередньо перетворюють енергію хімічного процесу в електричну, власне і називаються хімічними. Вони складаються з неоднакових електродів, і, отже, для них характерна різна хімічна природа електродних реакцій. Елементи, що складаються з однакових електродів, називаються концентраційними. В цих елементах в електричну енергію перетворюється робота процесу вирівнювання активностей окисленої і відновленої форм реагуючої речовини в обох електродах. Елементи, в яких той самий розчин електроліту є загальним для обох електродів, називаються елементами без переносу. В них відсутній дифузійний стрибок потенціалу. У зворотньому випадку говорять про елементи з переносом, маючи на увазі перенос іонів на границі контакту двох різних розчинів.

Хімічні ланцюги

Приклад елемента з переносом – уже відомий нам елемент Даніеля-Якобі:

$$(-)Zn|ZnSO_4(aq)\text{М}CuSO_4|Cu(+),$$

в якому протікає реакція:

$$Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}.$$

Електрорушійна сила цього елемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Zn^{2+}} a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} a_{Zn}} = E^0 + \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \qquad (3.32)$$

Хімічні ланцюги без переносу

В ланцюгах без переносу в розчин одного електроліту опущені обидва електроди, при цьому на одному електроді протікає реакція за участю катіона електроліту, а на іншому — за участю аніона цього електроліту, наприклад, у цинк-каломельного ланцюга (−)Zn │ ZnC0l$_2$ │ Hg_2Cl_2 │ Hg(+).

На каломельному катоді (+) труднорозчинна сполука (Hg_2Cl_2 – каломель) "відновлюється" до металу $Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$.

Електродний потенціал катода (електрода другого роду)

$$E_{Ci^-|Hg_2Cl_2|Hg} = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} - \frac{RT}{F} ln\, a_{Cl^-}.$$

На цинковому аноді (−) цинк "окислюється" до іона цинку $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

Електродний потенціал анода (електрода першого роду)

$$E_{Zn|Zn^{2+}} = E^0_{Zn|Zn^{2+}} + \frac{RT}{2F} ln\, a_{Zn^{2+}}.$$

Середня активність іонів електроліту відповідно до (1.19)

$$a_{\pm}^3 = a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2,$$

стандартна ЕРС елемента

$$E^0 = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} - E^0_{Zn^{2+}|Zn},$$

а ЕРС елемента

$$E = E_+ - E_- = E^0 - 3\frac{RT}{2F} ln\, a_{\pm} = E^0 - 3/2 \cdot 0{,}059\, lg\, a_{\pm}. \qquad (3.33)$$

Розглянемо ще один приклад гальванічного ланцюга без переносу. У каломель-хлорному елементі (−)Hg|Hg_2Cl_2|KCl|Cl_2|Pt(+) на хлорному катоді (+) Cl_2 (хлор) "відновлюється", при цьому утворюються аніони: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$.

Електродний потенціал катода

$$E_{Cl^-|Cl_2|Pt} = E^0_{Cl_2|Cl^-|Pt} - \frac{RT}{F} ln\, a_{Cl^-}. \qquad (3.34)$$

На каломельному аноді (−) ртуть "окислюється", при цьому утворюється труднорозчинна сполука $2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2(_{тв}) + 2e^-$.

Електродний потенціал анода

$$E_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} - \frac{RT}{F} ln\, a_{Cl^-}, \qquad (3.35)$$

Сумарна електродна реакція: $Hg_2Cl_2(т) \pm 2e^- \text{Ъ } 2Hg(т) + 2Cl^-$, і ЕРС елемента

$$E = E_+ - E_- = E^0_{Cl^-|Cl_2|Pt} - E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = E^0 \qquad (3.36)$$

не залежить від концентрації іонів електроліту КС1 і дорівнює стандартної ЕРС E^0 = 1,360 - 0,268 = 1,092 В.

Концентраційні ланцюги

В концентраційних ланцюгах сумарний процес зводиться до переносу металу (неметалу) із середовища з більшою концентрацією в середовище з меншою концентрацією, але цей перенос відбувається не безпосередньо, а внаслідок електрохімічного окислювання і відновлення, що відбувається на електродах ланцюга.

Концентраційні ланцюги можуть бути без переносу іонів і з переносом іонів. Розглянемо кілька прикладів.

1) Елементи з однаковими електродами і двома однаковими по природі, але різними по концентрації розчинами електролітів L (різні активності $a_1 < a_2$ іонів в електролітах), причому між розчинами відсутнє безпосереднє зіткнення

$$(-)M \,|\, MA \,|\, \underset{a_1}{L} \vdots\vdots \underset{a_2}{L} \,|\, MA \,|\, M(+)$$

Наприклад, $(-)Hg \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, \underset{a_1}{ZnCl_2} \vdots\vdots \underset{a_2}{ZnCl_2} \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, Hg\ (+)$

2) Елементи з одним розчином електроліту і з газовими електродами, однаковими по природі, але з різним тиском газу $p_1 > p_2$ на електродах

$$(-)Pt \,|\, \underset{p_1}{H_2} \,|\, H^+ \,|\, \underset{p_2}{H_2} \,|\, Pt(+)$$

У першому ланцюзі $a_1 < a_2$, на лівому електроді йде розчинення металу(окислювання), а на правому — відновлення іонів на металі. При цьому активність a_1, зростає (збільшується концентрація катіонів поблизу лівого електрода), а a_2 зменшується.

Електродні реакції на обох електродах однакові: $M^{z+} + 2\ e^- \rightarrow M^0$

Потенціали електродів: $E_+ = E^0_M + \frac{RT}{2F} ln\, a_2$ і $E_- = E^0_M + \frac{RT}{F} ln\, a_1$, ЕРС ланцюга:

$$E^{(1)} = E_+ - E_- = \frac{RT}{zF} ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (3.37)$$

Варто звернути увагу на той факт, що ЕРС концентраційних елементів є невеликими величинами тому, що визначаються тільки співвідношенням активностей розчинів (3.37). Через однакові по природі електроди відсутня стандартна ЕРС, яка вносить основний внесок в ЕРС елемента.

Завдання 9. Розрахувати ЕРС концентраційного елемента, в якому активності розчинів відрізняються в 100 разів.

Рішення.

Відповідно до (3.37) $E^{(1)} = \frac{RT}{zF} ln \frac{a_2}{a_1} = 0{,}059 lg \frac{a_2}{a_1} = 0{,}059 lg 100 = 0{,}118\,\text{В}.$

У випадку концентраційних амальгамних ланцюгів справедливі аналогічні рівняння (більш висока активність металу в амальгамі відповідає більш негативному потенціалу електрода ($a_1 > a_2$) і

$$E^{(2)} = E_+ - E_- = \frac{RT}{zF} ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (3.38)$$

Для концентраційних ланцюгів (другий приклад) з водневими електродами (більш високий парціальний тиск водню відповідає більш негативному потенціалу електрода, $p_1 > p_2$) ЕРС розраховується :

$$E^{(3)} = E_+ - E_- = \frac{RT}{zF} ln \frac{p_1}{p_2} \qquad (3.39)$$

В концентраційних ланцюгах, як правило, на границі між розчинами поміщають пористу діафрагму, щоб сповільнити перемішування розчинів.

На границі між розчинами двох однакових електролітів різної концентрації виникає так званий *дифузійний потенціал* (E_D).

Дифузійний потенціал виникає на границі рідинної сполуки внаслідок розходження у швидкостях дифузії катіонів і аніонів при наявності градієнта концентрації. Різна швидкість дифузії іонів порушує електричну нейтральність у тонкому прикордонному шарі і є причиною виникнення стрибка потенціалу. Дифузійний потенціал, строго говорячи, не можна вважати рівноважним, хоча його величина в умовах стаціонарної дифузії може залишатися незмінної протягом тривалого часу. Разом з тим дифузійний потенціал відповідає незначному відхиленню від рівноважного стану, тому цілком можливе його термодинамічне трактування.

Іони, що мають більшу рухливість, дифундують у розведений розчин з більшою швидкістю, і поверхня зіткнення двох розчинів заряджається знаком цих іонів з боку розведеного розчину і протилежним знаком − з боку розчину з більшою концентрацією. При цьому утворюється дифузійний подвійний електричний шар з відповідним стрибком потенціалу. Різниця потенціалів, що виникає, буде прискорювати рух іонів, які рухаються повільно, і сповільнювати рух іонів, які рухаються швидко, до встановлення стаціонарного стану, при якому швидкості іонів, що дифундують, зрівняються, і розчинена речовина почне дифундувати як єдине ціле. Таким чином, подальший взаємний розподіл зарядів припиняється. Різниця потенціалів, що встановилася в прикордонному шарі між двома розчинами, і зветься дифузійним потенціалом.

Величину дифузійного потенціалу як функцію концентрації можна визначити в найпростішому випадку при зіткненні двох розчинів однієї і тієї ж солі різної концентрації.

Розглянемо переміщення іонів у концентраційному елементі з електродами першого роду й (для простоти) одно-одновалентним електролітом ($a_2 > a_1$).

$$(-)\ \mathrm{Ag}\,|\,\underset{a_1}{\mathrm{AgNO_3}}\ \text{М}\ \underset{a_2}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\mathrm{Ag}\ (+) \qquad (3.40)$$

Оскільки рухливість аніона NO_3^- (λ_0^- = 71,4 [См·моль·л$^{-1}$]) більша, ніж рухливість катіона Ag^+ (λ_0^+ = 61,9 [См·моль·л$^{-1}$]), то аніон скоріше перетне границю між розчинами. Більш концентрованим розчином у ланцюзі (3.38) є правий розчин, тому дифузія $AgNO_3$ протікає справа наліво через границю між розчинами.

При проходженні через елемент 1 Фарадея електрики в лівому напівелементі (на аноді) розчиниться 1г/моль срібла, через границю між розчинами відповідно до напрямку струму переноситься зліва направо t_+ г/моль іонів срібла і надходить наліво t_- г/моль NO_3^- (t_+ і t_- − числа переносу іонів). Внаслідок цього кількість іонів Ag^+ і NO_3^- у лівого електрода збільшиться: іонів Ag^+ на $1- t_+ = t_-$ г/моль, іонів NO_3^- на t_- г/моль. Відповідно, на правому напівелементі за цей час зникає по t_- г/моль обох іонів.

Таким чином, сумарний процес складається з переносу t_- г/моль двох іонів від активності a_2 до активності a_1.

Електрична робота цього процесу $A = zFE = 1FE = -\Delta G$.

Зміна енергії Гіббса

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i = +t_-\mu_1^+ + t_-\mu_1^- - t_-\mu_2^+ - t_-\mu_2^-. \qquad (3.41)$$

Отже,

$$FE = -t_-\mu_1^+ - t_-\mu_1^- + t_-\mu_2^+ + t_-\mu_2^-. \qquad (3.42)$$

Підставляємо $\mu = \mu_0 + RT\ln a$ і одержуємо

$$E = t_- \frac{RT}{F} ln \frac{a_{2+}a_{2-}}{a_{1+}a_{1-}}. \qquad (3.43)$$

Використовуючи середні активності іонів у лівому і правому напівелементах: $a_{1\pm}^2 = a_{1+}a_{1-}$ і $a_{2\pm}^2 = a_{2+}a_{2-}$, одержуємо вираз для ЕРС концентраційного елемента з електродами першого роду і з розчинами електроліту (1:1):

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}} \qquad (3.44)$$

У загальному випадку, якщо електроліт при дисоціації дає ν_+ і ν_- іонів ($\nu = \nu_+ + \nu_-$) із зарядами z_+ і z_-, ЕРС буде дорівнювати:

$$E = \frac{t_-\nu}{z_\pm \nu_\pm} \cdot \frac{RT}{F} \cdot ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}}. \qquad (3.45)$$

З огляду на те, що ЕРС (3.43) елемента складається із суми власно концентраційної ЕРС (E') і дифузійного потенціалу E_D, $E = E_+ - E_- + E_D = E' + E_D$, одержимо

$$E_D = E - E' = (2t_- - 1)RT / F \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}} \quad (3.46)$$

Виразимо числа переносу іонів через їхньі рухливості ($\lambda_+ = \lambda\, t_+$ і $\lambda_- = \lambda\, t_-$), в такому випадку ($2\, t_- - 1$) можна представити у вигляді:

$$2\, t_- - 1 = 2t_- - t_+ + t_- = t_- - t_+ = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (3.47)$$

Таким чином, якщо число переносу, а значить і рухливість, аніонів більше, ніж катіонів ($t_- > t_+$), то $E_D > 0$ і $E > E'$, отже дифузійний потенціал збільшує ЕРС такого елемента.

Якщо ж $t_- < t_+$, то $E_D < 0$ і $E < E'$, і дифузійний потенціал зменшує ЕРС.

Коли $t_- = t_+$, дифузійний потенціал дорівнює нулю $E_D = 0$.

Аналогічні міркування справедливі і для випадку, коли рухливість катіона більше рухливості аніона. У цьому випадку:

$$E_D = E - E' = (2t_+ - 1)RT / F \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}} \quad (3.48)$$

і

$$2\, t_+ - 1 = t_+ + t_+ - 1 = t_+ + (1 - t_-) - 1 = t_+ - t_- = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (3.49)$$

Чим більше різниця в рухливостях аніонів і катіонів, тим більше дифузійний потенціал. Для концентраційних ланцюгів, електролітами в яких є кислоти або луги, дифузійні потенціали аномально великі, оскільки рухливості іонів H^+ і OH^- значно вище рухливостей інших іонів.

Для зменшення дифузійного потенціалу на границі двох розчинів поміщають сольовий місток з електролітом, рухливості іонів в якому практично однакові (KCl), а концентрація набагато вище, ніж у розчинах, що ним з'єднуються. При цьому заміст*ь однієї рідинної границі в системі виникає дві, через які дифундують переважно іони K^+ і Cl^-.

3.7. Потенціометрія

Метод потенціометрії заснований на визначенні електродних потенціалів при вимірі ЕРС різних електрохімічних ланцюгів.

Для визначення потенціалів окремих електродів електрохімічний ланцюг складається з досліджуваного електрода та електрода порівняння з відомим значенням потенціалу.

Для виміру ЕРС гальванічних елементів у рівноважному стані найбільш зручний компенсаційний метод.

1. Визначення стандартних термодинамічних функцій

Якщо відомі ЕРС електрохімічного ланцюга при різних температурах, то стандартні зміни енергії Гіббса ΔG^0, ентропії ΔS^0 і ентальпії ΔH^0 можна розрахувати за формулами:

$$\Delta G^0 = -zFE^0,\ \Delta S^0 = zF\frac{dE^0}{dT},\ \Delta H^0 = -zF\left(E - T\frac{dE^0}{dT}\right), \qquad (3.50)$$

де відповідно до (3.22), $E^0 = E_+^0 - E_-^0$ є стандартною ЕРС, а $\frac{dE^0}{dT}$ - температурний коефіцієнт стандартної ЕРС.

Завдання 10. Стандартна ЕРС елемента Даніеля – Якобі E^0 = 1,1В, $\frac{dE^0}{dT}$ = $-4{,}3\cdot10^{-4}$ В/К. Визначити стандартні термодинамічні функції.

Рішення: $\Delta G^0 = -zFE^0 = -2\cdot 96500\cdot 1{,}1 = -212000$ Дж/моль;

$$\Delta S^0 = zF\frac{dE^0}{dT} = 2\cdot 96500\cdot(-4{,}3\cdot10^{-4}) = -83 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta H^0 = -zF\left(E - T\frac{dE^0}{dT}\right) = \Delta G^0 + T\Delta S^0 = -237000 \text{ Дж/моль}.$$

2. Визначення констант рівноваги електрохімічних реакцій

Константи рівноваги розраховують, використовуючи рівняння Нернста.

Наприклад, досліджуємо реакцію відновлення тривалентного заліза двовалентним оловом $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftarrows 2FeCl_2 + SnCl_4$.

При цьому в іонному вигляді її можна записати:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}.$$

Константа рівноваги цієї реакції відповідно до закону діючих мас визначається за рвінянням:

$$K_a = \frac{a^2_{Fe^{2+}} a^1_{Sn^{4+}}}{a^2_{Fe^{3+}} a^1_{Sn^{2+}}}.$$

Якщо ця ж реакція буде протікати в електрохімічному елементі

$(-)Pt|Sn^{4+},\ Sn^{2+}\|Fe^{3+},\ Fe^{2+}|Pt(+)$, для якого відповідно до (3.12) стандарта ЕРС даного елемента дорівнює $E^0 = ln\frac{RT}{zF}K_a$, то

$$ln\,K_a = \frac{zF}{RT}E^0 \qquad (3.51)$$

або

$$lg\,K_a = \frac{z}{0{,}059}E^0. \qquad (3.52)$$

Для нашого приклада $E^0 = Å^0_+ - Å^0_- = 0{,}771 - 0{,}15 = 0{,}621$ В, тоді

$lg\, K_a = \frac{z}{0{,}059} E^0 = \frac{2}{0{,}059} \cdot 0{,}621 \approx 21$, тобто $K_a = 10^{21}$.

3. Визначення добутку розчинності труднорозчинної солі

Оскільки концентрація солі в насичених розчинах труднорозчинних солей дуже мала, то для них добуток розчинності збігається з добутком активності ДР = $C_+ \cdot C_- = a_+ \cdot a_-$. Складемо гальванічний елемент за схемою:

(–)Ag | AgCl | KCl М AgNO$_3$ | Ag (+),

при цьому на електродах протікають наступні реакції:

К: $Ag^+ + e^- = Ag$

А: $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$

Сумарна реакція запишеться як: $Ag^+ + Cl^- = AgCl$, константа рівноваги цієї реакції

$$K_a = \frac{1}{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}} = 1/\text{ДР} \qquad (3.53)$$

Скориставшись співвідношенням (3.12) $E^0 = ln \frac{RT}{zF} K_a$, одержуємо вираз, яке дозволяє за допомогою стандартної ЕРС гальванічного елемента розрахувати добуток розчинності труднорозчинної сполуки.

$$lg\text{ДР} = -lg\, K_a = \frac{z}{0{,}059} E^0 \qquad (3.54)$$

При розрахунку добутку розчинності складається такий гальванічний ланцюг, в якому потенціалвизначальні іони катода й анода входять до складу труднорозчинної сполуки, тобто ланцюг складається з електрода першого (оборотного відносно катіона труднорозчинної солі) і електрода другого роду (оборотного відносно аніона труднорозчинної солі).

4. Визначення коефіцієнта активності $\gamma_\pm$

Середній іонний коефіцієнт активності $\gamma_\pm$ електроліту $\hat{E}_{\nu+}A_{\nu-}$, який дисоціює в розчині за рівнянням $K_{\nu+}A_{\nu-} \rightarrow \nu_+ K^{z+} + \nu_- A^{z-}$, можна визначити, якщо виміряти ЕРС гальванічного елемента без переносу з електродами, оборотними відносно катіона й аніона цього електроліту. ЕРС такого елемента відповідно до (3.33) $E = E_+ - E_- = E^0 - 3\frac{RT}{2F} ln\, a_\pm = E^0 - \frac{3RT}{2F} lg\, \gamma_\pm m_\pm$, де $m_\pm$ − середня моляльність іонів, яка згідно з (1.27) визначається як $m_\pm = m\nu_\pm = Lm$.

Таким чином, рівняння (3.33) можна переписати:

$$E = E^0 - \frac{3RT}{2F} ln\, \gamma_\pm\, mL, \qquad (3.55)$$

де $\gamma_{\pm}$ – значення середнього коефіцієнта активності, m – моляльність розчину, а L – величина, що розраховується для кожного типу електроліту відповідно до (1.26) $L = \nu_{\pm} = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_+}}$.

Рівняння (3.55) дозволяє розрахувати

$$ln\gamma_{\pm} = \frac{zF}{\nu RT}\left(E^0 - E\right) - lnLm. \qquad (3.56)$$

Завдання 11.Розрахувати ЕРС гальванічного елемента без переносу:

Pb | $PbBr_2$ тв. | $CuBr_2$ C=0,01 | Cu, концентрація електроліту $CuBr_2$ = 0,01 моль/л.

Рішення. З довідника виписуємо значення стандартних потенціалів і середнього коефіцієнта активності в розчині броміду міді з концентрацією C=0,01 моль/л:

$$E^0_{+} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337\,\text{В},\ E^0_{-} = E^0_{Br^-|PbBr_2|Pb} = -0{,}278\,\text{В},\ ln\gamma_{\pm} = 0{,}707.$$

Даний гальванічний ланцюг складений з електрода I роду (Cu|$CuBr_2$ − катод) і електрода II роду ($CuBr_2$|$PbBr_2$|Pb − анод).

На катоді протікає реакція $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$, рівняння Нернста (3.23) для катода запишеться: $E_+ = 0{,}337 + 0{,}059/2\ lg\ a_{Cu^{2+}}$.

На аноді протікає реакція $PbBr_2 + 2e^- = Pb^0 + 2Br^{2-}$, рівняння Нернста запишеться: $E_- = E_{Br^-|PbBr_2|Pb} = -0{,}278 - 0{,}059\ lg\ a_{Br^-}$.

Для розрахунку значень зазначених електродних потенціалів необхідно визначити середню активність потенціалвизначальних іонів у розчині з концентрацією 0,01. Згідно з (1.28) $\alpha_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} Lm = 0{,}707 \cdot 1{,}58 \cdot 0{,}01 = 0{,}011$ (даний електроліт є електролітом типу 1:2 і $L = \nu_{\pm} = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_+}} = 1{,}58$). Потенціал катода при цьому: $E_+ = 0{,}337 + 0{,}059/2\ \lg\ a_{Cu^{2+}} = 0{,}337 + 0{,}059\ \lg\ 0{,}011 = 0{,}337 - 0{,}0577 = 0{,}279$ В; потенціал анода $-E_- = -0{,}278 - 0{,}059\ \lg\ a_{Br^-} = -0{,}279 - (-0{,}0115) = -0{,}164$ В. Оскільки ЕРС елемента визначається різницею потенціалів катода й анода, то Е = 0,279В + 0,164В = 0,443 В.

Дане завдання можна вирішити також іншим способом: сумарна реакція, що протікає в даному елементі, $Cu^{2+} + Pb^0 + 2Br^{2-} \pm 2e = PbBr_2 + Cu^0$, відповідно до рівняння Нернста (3.32)

$$E = E^0 - 3\frac{RT}{2F} ln\, a_{\pm} = E^0 - \frac{3RT}{2F} ln\gamma_{\pm} m_{\pm} = 0{,}616 - (-0{,}173) = 0{,}443\text{В}.$$

5. Визначення pH розчину

pH розчину ($pH = -lg[H^+]$) можна визначити, якщо виміряти ЕРС електрохімічного ланцюга, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого залежить від *pH* розчину, і електрода порівняння. Як індикаторні використовують водневий, хінгідронний і скляний електроди.

Візьмемо як індикаторний водневий електрод.

Зберемо елемент, якій складений із водневого електрода, на якому проходить електродна реакція $H^+ + e^- \rightleftarrows \frac{1}{2}H_2$, і якого-небудь стандартного електрода з незмінним потенціалом, наприклад, каломельного електрода

$$(-)Pt \mid H_2 \mid H^+Cl^- \| Hg_2Cl_2 \mid Hg(+).$$

ЕРС цього ланцюга

$$E = E_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} - E_{H^+|H_2|Pt}.$$

При тиску газоподібного водню p=1атм потенціал (3.27) водневого електрода $E_{H^+|H_2|Pt} = -2{,}303\frac{RT}{F}pH$,

звідки

$$pH = \frac{1}{2{,}303}\frac{F}{RT}\left(E - E_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg}\right).$$

Часто при визначенні *pH* розчину як індикаторний електрод використовується скляний електрод.

Скляний електрод являє собою посудину з тонкого скла з підвищеною електричною провідністю, наповнений розчином, до якого занурений електрод першого або другого роду.

В електродній реакції на скляному електроді електрони не беруть участь, відбувається обмін іонами водню між розчином і склом $H^+ \rightleftarrows H^+_{ст.}$.

Можна показати, що потенціал скляного електрода

$$E_{ст} = E^0_{ст} - 2{,}303\frac{RT}{F}pH.$$

Якщо використовувати каломельний електрод як електрод порівняння, то ЕРС такого елемента $E = E_{ст} - E^0_{кал}$, звідси

$$pH = \frac{1}{2{,}303}\frac{F}{RT}\left(E_{ст} - E^0_{кал} - E\right).$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химические реакции происходят с самыми разными скоростями. Одни протекают медленно, месяцами, как, например, коррозия железа. Другие, например, реакция между водородом и кислородом, развиваются со скоростью взрыва. Необходимо отметить, что знак величины ΔG – изменение энергии Гиббса – указывает лишь на возможность протекания химической реакции. Если $\Delta G<0$, то реакция возможна; но только один термодинамический анализ не дает ответа на вопрос: как быстро протекает реакция. Это можно узнать только из эксперимента. Учение о скоростях химических реакций называется **кинетикой.**

Скорость химических реакций зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов, а в случае реакций с участием твердых тел – также от ряда других условий (состояние поверхности раздела фаз, условий тепло- и массообмена и др.). Задача кинетики состоит в получении зависимости выхода продуктов реакции от времени и определении факторов, влияющих на это, а также в установлении механизма реакций.

Содержание химической кинетики составляют два основных раздела: 1) формально-математическое описание скорости реакции без учета действительного механизма самой реакции, так называемая формальная кинетика; 2) учение о механизме химического взаимодействия.

1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

1.1. Основные понятия химической кинетики

Основной величиной в химической кинетике является **скорость реакции,** определяемая количеством молекул данного сорта, прореагировавшего в единицу времени в единице объема. Скорость реакции меняется с течением времени, и поэтому определять ее нужно как производную от концентрации вещества по времени (при постоянном объеме системы):

$$W = -\frac{dC}{d\tau}, \qquad (1.1)$$

где W – скорость, выраженная убылью концентрации C реагирующего вещества; τ – время. С течением времени концентрация реагирующих веществ уменьшаются, поэтому перед производной ставят знак минус, так как скорость реакции есть величина положительная. Если выразить скорость через концентрацию x одного из продуктов реакции, то

$$W = \frac{dx}{d\tau}. \qquad (1.2)$$

Очевидно, это определение неоднозначно. Если находить скорость, пользуясь концентрациями различных участников реакции, то можно получить неодинаковые значения. Например, для реакции образования аммиака

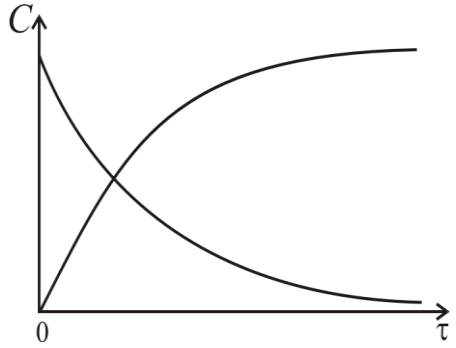


Рисунок 1 – Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени (1 – исходные вещества, 2 – продукты реакции).

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

в единицу времени убыль водорода втрое превышает убыль азота. Следовательно, скорость, измеренная по убыли концентрации азота, не равна скорости, измеряемой по убыли концентрации водорода. Чтобы избежать подобной неоднозначности, были введены два понятия: **скорость реакции по данному веществу**:

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} \neq \frac{dC_{N_2}}{d\tau}$$

и **скорость реакции в целом** (просто скорость реакции)

$$W_i = -\frac{dC_{N_2}}{d\tau} = -\frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = \frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{d\tau}$$

или в общем случае для реакции

$$aA + bB = dD + eE \qquad (1.3)$$

$$W = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{d}\frac{dC_D}{d\tau} = \frac{1}{e}\frac{dC_E}{d\tau} \qquad (1.4)$$

Различают среднюю ($\overline{W}$) и истинную (W) скорости, которые определяются соответственно выражениями

$$\overline{W} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta\tau} \text{ и } W = \pm\frac{dC}{d\tau}, \qquad (1.4а)$$

Из определения скорости реакции следует, что она имеет размерность ([концентрация]·[время]$^{-1}$).

1.1.1 Экспериментальное изучение скорости

Исходными данными для кинетического анализа служат полученные в опыте кинетические кривые, отражающие зависимость концентрации исходных веществ или продуктов реакции от времени. Например, для реакций разложения схематически это показано на рис.1

Графически скорость реакции выражается величиной углового коэффициента касательной в точке кинетической кривой $C=f(\tau)$, соответствующей выбранному моменту времени.

Обычно измерение скорости реакции проводят при постоянной температуре. Через определенные промежутки времени отбирают пробы и определяют концентрацию одного из реагирующих веществ. Так как концентрации реагирующих веществ связаны между собой стехиометрическими соотношениями, то не имеет значения, по какому из веществ осуществляется контроль за ходом прохождения реакции. Полученные зависимости изменения концентрации от времени носят название кинетических кривых.

Для контроля за ходом протекания реакции используются как химический, так и физические методы анализа. Так как химический метод анализа требует определенного времени для его проведения, а в пробе, отобранной для титрования, продолжает протекать реакция, то в момент отбора пробы необходимо остановить реакцию. Для этого отобранную пробу необходимо быстро охладить и разбавить. Физические методы контроля имеют ряд преимуществ над химическими, так как позволяют следить за ходом процесса в основном объеме, не отбирая проб. Например, контролировать процесс можно по поглощению света определенной длины волны, по вращению плоскости поляризации, по электропроводности и т.д.

Реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Как будет показано далее, число столкновений прямо пропорционально числу имеющихся молекул, поэтому скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степени стехиометрического коэффициента, то есть в общем случае для реакции (1.3) можно записать

$$W = kC_{\text{A}}^{a}C_{\text{B}}^{b}, \qquad (1.5)$$

где W– скорость химической реакции; C_{A} и C_{B} – концентрации реагирующих веществ; a, $в$ – число молекул данного сорта, вступающих в реакцию (стехиометрический коэффициент), k – константа скорости химической реакции.

Это выражение иногда называют основным постулатом химической кинетики или законом действующих масс (ЗДМ). Физический смысл коэффициента k можно установить, если принять все концентрации равные единице, т.е. $C_{\text{A}} = C_{\text{B}} = \ldots = 1$. При этом условии

$$W = k \ ,$$

то есть константа скорости химической реакции есть скорость реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны единице. Эту величину иногда называют удельной скоростью химической реакции. Размерность константы скорости k = [время $^{-1}\cdot$конц. $^{1-(a+b)}$]. По величинам k сравниваются скорости разных реакций (конечно, при одинаковой размерности k). Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость (за исключением концентраций).

По механизму протекания реакции делятся на простые и сложные. Простые реакции – это реакции, протекающие в одну стадию, а сложные – в несколько стадий. Для простых реакций или для отдельных стадий (элементарных актов) химических процессов практически всегда каждая из концентраций берется в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, то есть коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции.

Сумма показателей степеней $n = a + b$ называется порядком реакции или суммарным порядком реакции, а величины a и b – порядком реакции по веществам A и B, соответственно. Порядок реакции – величина формальная. Он может быть положительным или отрицательным, нулевым, целым или дробным. Порядок реакции определяется опытным путем, и его нельзя предсказать заранее, даже для реакций формально похожих. Например, скорость реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

согласно опытным данным может быть записана следующим образом:

$$W = k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}],$$

где порядок реакции по водороду и по иоду равен единице, а порядок реакции в целом равен 1 + 1 = 2. Для, казалось бы, аналогичной реакции

$$\mathrm{H_2 + Br_2 = 2HBr}$$

опытным путем найдено, что

$$W = \frac{k_1[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_2 + [\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{-1}}. \qquad (1.6)$$

Сложность написанного выше уравнения, дробный и даже кажущийся отрицательный порядок по отдельным веществам отражают многоступенчатый механизм течения рассматриваемой реакции. Уравнение (1.6) лишь суммарный итог отдельных стадий, каждая из которых может быть описана простым уравнением.

Порядок реакции зависит от механизма процесса. Поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (температура, катализатор, концентрация веществ), могут влиять и на величину порядка реакции.

В кинетике применяют понятие «псевдопорядок» реакции. Под «псевдопорядком» подразумевается кажущийся порядок реакции, формально получающийся во всех случаях, когда концентрации одного или нескольких реагирующих веществ сохраняются постоянными вследствие либо большого их избытка по отношению к концентрациям других веществ, либо их постоянства. Например, реакцию порядка $n = a + b$ ($W = kC_A^a C_B^b$) можно свести к порядку p: ($W = k^* C_A^a$, где $k^* = kC_B^b$), если C_B ? C_A.

Химические реакции можно классифицировать по числу молекул, участвующих в каждом элементарном химическом акте. Мономолекулярными (одномолекулярными) называются реакции, в которых такой акт представляет собой химическое превращение одной молекулы (изомеризация молекулы, ее диссоциация и т.д.). Бимолекулярные реакции – это такие реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух молекул (различных или одинаковых). В тримолекулярных элементарный акт осуществляется при столкновении трех молекул. Реакций большей молекулярности практически не встречается. Как видно, молекулярность реакции, в отличие от порядка, имеет вполне определенный физический смысл.

Примером мономолекулярных реакций может служить реакции изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки), термического разложения:

$\mathrm{CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2}$ (разложение азометана).

Пример бимолекулярной реакции:

$\mathrm{CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O}$ (реакция этерификации).

Тримолекулярных реакций известно немного. Это, например, реакция:

$$\mathrm{2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2}$$

В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности реакции в целом, так как это понятие применимо только к отдельным стадиям, представляющим элементарные химические акты.

Следует еще раз подчеркнуть, что молекулярность и порядок реакции – разные понятия. Численные их значения могут совпадать только для простых реакций, протекающих в одну элементарную стадию без участия посторонних молекул (для таких реакций они численно равны сумме стехиометрических коэффициентов). В общем случае они не совпадают.

1.2. Кинетические уравнения односторонних реакций.

Рассмотрим некоторые примеры реакций, порядок которых дается целым числом.

1.2.1. Реакции нулевого порядка.

Нулевой порядок реакции указывает на независимость в данном случае скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Такая закономерность возможна, если концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной, как например, в насыщенном растворе, находящемся в контакте с избытком нерастворенного вещества. Примером реакции нулевого порядка может служить омыление водой малорастворимых в воде сложных эфиров в присутствии эфирного слоя. Графическая зависимость степени прохождения реакции от времени для реакций нулевого порядка изображена на рис.2

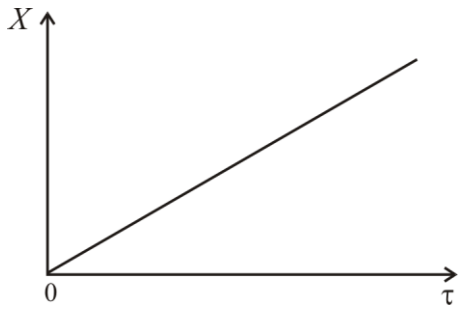


Рисунок 2 – Зависимость концентрации продуктов реакции от времени

Для реакций нулевого порядка:

$$W = -k_0 C^0 = \text{const} \text{ или } -\frac{dC}{d\tau} = k_0 \qquad 1.7)$$

Интегрирование уравнения (1.7) дает:

$$-\int_{C_0}^{C} dC = k_0 \int_0^t d\tau, \quad C_0 - C = x = k_0 \tau \qquad (1.8)$$

где C_0 – концентрация реагирующего вещества в начальный момент времени, то есть при $\tau = 0$; C – концентрация реагирующего вещества к моменту времени τ; x – количество прореагировавшего вещества к моменту τ; k_0 – константа скорости нулевого порядка. Из уравнения (1.8) видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости совпадает с размерностью скорости. Подставляя в (1.8) $C = C_0/2$, найдем время, за

которое прореагирует половина исходного вещества, $\tau_{1/2}$ (время или период полупревращения):

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}$$

1.2.2. Реакции первого порядка

Для реакций первого порядка

$$W = k_1 C \quad \text{или} \quad -\frac{dC}{d\tau} = k_1 C, \tag{1.9}$$

где k_1 - константа скорости первого порядка.

Уравнением первого порядка могут описываться скорости мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.), а также ряда реакций с более сложным механизмом, например, гидролиза сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы. Эта реакция бимолекулярная, однако из-за большого избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы.

Интегрирование (1.9) дает

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = k_1 \int_0^t d\tau, \quad ln\frac{C_0}{C} = k_1 \tau, \tag{1.9a}$$

откуда

$$k_1 = \frac{1}{\tau} ln\frac{C_0}{C}. \tag{1.9b}$$

Видно, что константа скорости имеет размерность, обратную времени и не зависит от единиц концентрации.

Проведем некоторые математические преобразования, позволяющие рассчитать концентрацию реагирующего вещества в любой момент *t*.

$$k_1\tau = ln\frac{C_0}{C};\ -k_1\tau = ln\frac{C}{C_0};\ e^{-k_1\tau} = \frac{C}{C_0};\ C = C_0 e^{-k_1\tau}. \tag{1.9c}$$

Зная *k*, можно рассчитать концентрацию при любом заданном времени *τ*. Если убыль концентрации реагирующего вещества к моменту *τ* обозначить через *x*, то концентрация реагирующего вещества к заданному моменту будет $C = C_0 - x$, откуда

$$x = C_0 - C = C_0 - C_0 e^{-k_1\tau} = C_0\left(1 - e^{-k_1\tau}\right). \tag{1.10}$$

Время полупревращения для реакции первого порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k_1} \tag{1.11}$$

не зависит от исходной концентрации. Кинетическая кривая для реакции первого порядка имеет вид: (рис.3)

Из рис.3 видно, что одинаковым промежуткам времени отвечают одинаковые доли прореагировавшего вещества.

Задача 1. Период полураспада урана 238 ($_{92}U^{238}$) $\tau_{1/2} = 4{,}5\cdot10^9$ лет. Определить:

а) какова константа скорости радиоактивного распада урана; б) какое время необходимо, чтобы реакция радиоактивного распада прошла на 90%?

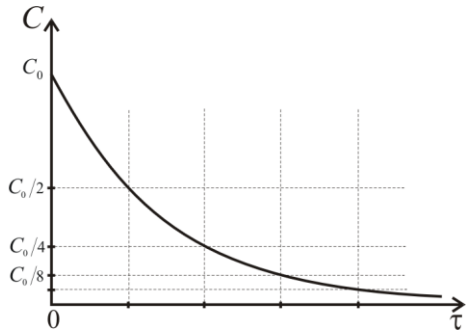


Рисунок 3 – Зависимость концентрации исходных веществ от времени

Решение.

а) $k = \dfrac{ln2}{\tau_{1/2}} = \dfrac{0{,}693}{4{,}5\cdot10^9} = 1{,}54\cdot10^{-10}$ [лет$^{-1}$];

б) если реакция проходит на 90%, то концентрация реагирующего вещества к этому моменту составляет 10% от начальной концентрации, то есть $C = 0{,}1C_0$.

$$t_{90\%} = \frac{1}{k}ln\frac{C_0}{C} = \frac{1}{k}ln\frac{C_0}{0{,}1C_0} = \frac{1}{k}ln10 = \frac{ln10}{1{,}54\cdot10^{-10}} = 1{,}55\cdot10^{10}\text{ лет.}$$

Характерной для реакций первого порядка является следующая из (1.10) линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис.4), которую можно использовать для определения константы скорости из экспериментальных данных.

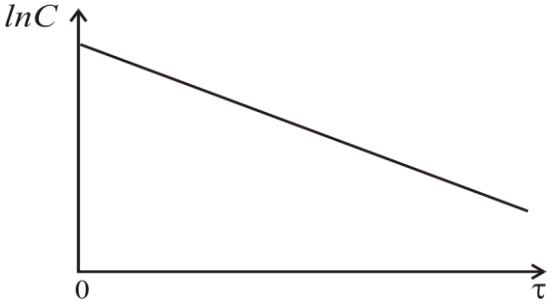


Рисунок 4 – Зависимость ln$C$ от времени

Задача 2. Разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна 0,002 мин.$^{-1}$. Определить: а) сколько процентов N_2O_5 разложится за 2 часа; б) за какой промежуток времени реакция пройдет на 90 %?

Решение.

а) константа скорости реакции первого порядка, как видно из уравнения (1.9а) не зависит от способа выражения концентрации. Примем C_0 = 100%, тогда C = (100 – x)%, где x – искомая величина, показывающая сколько % вещества N_2O_5 прореагировало за время $\tau = 120$ мин. После подстановки имеем

$$\left(ln100/100 - x\right)/120\text{, откуда } x = 21{,}35\%;$$

или, исходя из (1.10)

$$x = a\left(1 - e^{-k_1\tau}\right) = 100\cdot\left(1 - e^{-k_1\tau}\right) = 100\cdot\left(1 - e^{-0{,}002\cdot120}\right) = 100\cdot(1 - 0{,}7865) = 21{,}35\%.$$

б) если реакция к определенному моменту времени прошла на 90 %, то оставшаяся концентрация реагирующего вещества составляет 10 % от исходной, то есть $C = 0{,}1C_0$. Согласно (1.9а)

$$\tau_{90\%} = \frac{1}{k} ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} ln \frac{C_0}{0{,}1C_0} = \frac{1}{k} ln 10 = \frac{ln 10}{0{,}002} = 1151{,}3 \text{ мин.}$$

Регистрация хода реакции, протекающей в газовой фазе, часто связана с измерением общего давления в системе. По этой причине для расчета k_1 целесообразно использовать такие формы кинетического уравнения, в которых были бы отражены начальное давление P_0 и регистрируемое общее давление в системе к моменту $\tau(P_{общ.})$. Для необратимых реакций первого порядка это тем более удобно, потому что

$$\frac{a}{a-x} = \frac{P_0}{P_A},$$

где P_A – парциальное давление исходного вещества к моменту времени *t.*

Задача 3. В реакции разложения ацетона, протекающей по первому порядку,

$$CH_3COOCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$$

общее давление изменяется, как показано в таблице.

τ, мин.	$P_{общ.}$, мм рт ст
0	312
6.5	408
13,0	488
19,9	562

Определить среднее значение константы скорости.

Решение.

Если реакция является реакцией первого порядка, то константа скорости вычисляется по уравнению (1.9а) В уравнение входят отношение концентраций исходного вещества в начальный момент времени и момент τ; его можно заменить отношением парциальных давлений исходного вещества в те же моменты времени, так как давление газа пропорционально его концентрации (при T = *const*). Каждое давление, приведенное в таблице (за исключением первого), является суммарным давлением всех четырех газов, а для вычисления константы скорости нужно иметь только парциальное давление ацетона (CH_3COOCH_3).

Пусть в момент τ $P_{C_2H_4} = x$, тогда $P_{H_2} = x$, $P_{CO} = x$ и $P_{CH_3COCH_3} = P_0 - x$, где P_0 – начальное давление ацетона.

Общее давление в любой момент времени (приведенное в таблице):

$$P_{общ.} = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x,$$

отсюда

$$x = \frac{P_{общ} - P_0}{2}$$

$$P_0 - x = \frac{3P_0 - P_{общ}}{2}.$$

Заменим отношение концентраций отношением давлений

$$\frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{2P_0}{3P_0 - P_{\text{общ}}},$$

тогда

$$k_1 = \frac{1}{\tau}\frac{2P_0}{3P_0 - P_{\text{общ}}}.$$

Подставляем экспериментальные данные в расчетную формулу и получаем:

$$k_1^1 = \frac{1}{6{,}5} ln \frac{2 \cdot 312}{3 \cdot 312 - 408} = 0{,}02568,$$

аналогично

$$k_1^2 = \frac{1}{19{,}9} ln \frac{2 \cdot 312}{3 \cdot 312 - 562} = 0{,}02569.$$

Среднее значение константы скорости = 0,025685.

1.2.3. Реакции второго порядка.

Примерами реакций, скорость которых описывается уравнением второго порядка, являются: взаимодействие иода с водородом с образованием иодистого водорода, омыление ацетоуксусного эфира щелочью, а также разложение диоксида азота

$$2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2.$$

Скорость реакций второго порядка описывается уравнением

$$W = k_2 C_1 C_2, \qquad (1.12)$$

а при $C_1 = C_2$ − уравнением

$$W = k_2 C^2 \qquad (1.13)$$

Интегрируя (1.13), получим:

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = k_2 \int_0^t d\tau, \ \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \tau, \text{ или } k_2 = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) \qquad (1.14)$$

Обозначив через *a* начальные концентрации реагирующих веществ, а убыль их к моменту τ через *x*, получим

$$k_2 = \frac{1}{\tau}\frac{x}{a(a-x)} \qquad (1.14а)$$

В случае реакций второго порядка от времени линейно зависит *1/C* (рис.5)

Из уравнения (1.13) видно, что размерность константы скорости (время$^{-1}$·конц.$^{-1}$) зависит от единиц концентрации. Если время выражено в секундах, а концентрация в молях на литр, то размерность k_2 − литр/моль·с. Время полупревращения в случае реакций второго порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2} \qquad (1.15)$$

обратно пропорционально начальной концентрации.

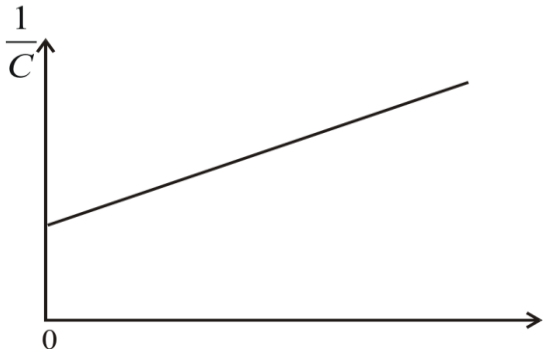


Рисунок 5 – Зависимость 1/*C* от времени

В общем случае, когда начальные концентрации участников реакции не равны, уравнение будет несколько сложнее. Обозначим через *a* – начальное число молей первого вещества; *в* – то же для второго реагента; *x* – число молей, которое прореагировало к моменту *τ*. Тогда к этому моменту времени осталось (*a* − *x*) молей первого вещества и (*в* − *x*) молей второго. В этом случае скорость реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = k\left(a-x\right)\left(b-x\right), \qquad (1.16)$$

разделим переменные: $dx / (a-x)(b-x) = kd\tau$, выражение $1 / (a-x)(b-x)$ представим в виде $\frac{1}{\left(a-b\right)}\left(\frac{1}{b-x}-\frac{1}{a-x}\right)$ и тогда после интегрирования получим:

$$k = \frac{1}{\tau}\left(a-b\right) ln \frac{b\left(a-x\right)}{a\left(b-x\right)} \qquad (1.16а)$$

Задача 4. Установлено, что взаимодействие формальдегида с перекисью водорода протекает как реакция второго порядка

$$HCOH + H_2O_2 = HCOOH + H_2O.$$

Если смешать равные объемы молярных растворов формальдегида и перекиси водорода, то через два часа при температуре Т = 333 К концентрация кислоты станет равной 0,215 моль/л. Рассчитать через какой промежуток времени выход реакции составит 60 %?

Решение.

Смешение равных объемов формальдегида с перекисью вдвое разбавляет начальную концентрацию каждого из них, то есть C_0 = 0,5. К моменту *τ* концентрация кислоты составляет 0,215 моль/л. Количество образовавшейся кислоты соответствует количеству прореагировавшего формальдегида (или перекиси), то есть концентрация формальдегида к моменту *τ* равна *C* = 0,5 − 0,215 = 0,285 моль/л. Из уравнения (1,14) находим константу скорости:

$$k = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{0{,}285}-\frac{1}{0{,}5}\right) = 0{,}75 \text{ ч}^{-1} \text{ (моль/л)}^{-1}.$$

При выходе в 60 %, концентрация исходных веществ составляет 40 % от начальной концентрации, то есть C =0,4C_0 = 0,4·0,5 = 0,02 моль/л). Таким образом время, необходимое для заданного прохождения реакции равно:

$$\tau_{60\%} = \frac{1}{0,75}\left(\frac{1}{0,02} - \frac{1}{0,5}\right) = 40 \text{ ч.}$$

Задача 5. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира равна 3,19 л/(моль·время). Найти время, которое потребуется для омыления на 25 % уксусноэтилового эфира с концентрацией 0,005 моль/л при помощи щелочи с концентрацией 0,01 моль/л.

Решение.

Реакция $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ − реакция второго порядка и в соответствии с (1.16а)

$$k = \frac{1}{\tau}(a-b)ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где a − начальная концентрация щелочи в смеси, b − начальная концентрация эфира.

По условию задачи x = 0,005·25/100 = 0,00125;

$$\tau = \frac{1}{3,19}(0,01-0,005)ln\frac{0,005(0,01-0,00125)}{0,01(0,005-0,00125)} = 9,51 \text{ мин.}$$

1.2.4. Реакции третьего порядка.

Реакции третьего порядка встречаются гораздо реже. Примером может служить реакция окисления оксида азота до диоксида:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2.$$

Для реакций третьего порядка

$$W = k_3 C_1 C_2 C_3, \qquad (1.17)$$

а в простейшем случае при $C_1 = C_2 = C_3$,

$$W = -\frac{dC}{d\tau} = k_3 C^3 \qquad (1.17а)$$

Интегрирование уравнения (1.17а) приводит к выражению

$$k_3 = \frac{1}{2\tau}\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right). \qquad (1.18)$$

В случае реакций третьего порядка от времени линейно зависит $1/C^2$ (рис.6).

Из уравнения (1.18) видно, что размерность константы скорости (время$^{-1}$·конц.$^{-2}$) так же как и для второго порядка, зависит от единиц концентрации. Если время выражено в секундах, а концентрация в молях на литр, то размерность k_3 – (моль/литр)$^{-2}$·с$^{-1}$. Время полупревращения в случае реакций второго порядка

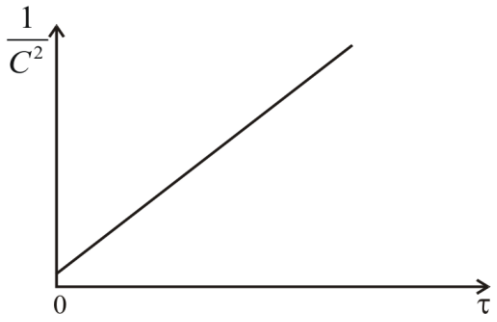


Рисунок 6 – Зависимость $1/C^2$ от времени

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3C_0^2} \qquad (1.19)$$

обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Полученные результаты сведены в таблицу 2, в которой также даны решения и вытекающая из них информация для реакций различных порядков.

Таблица 2 – Кинетические уравнения реакций порядков и их решения

Порядок реакции	**Уравнение скорости**	**Результаты интегрирования**	**Размерность константы скорости**	**Функция концентрации, линейно зависящая от времени**	$\tau_{1/2}$
0	$-\frac{dC}{d\tau}=k_0$	$C_0 - C = k_0 \cdot \tau$	(моль/л) с$^{-1}$	C	$\frac{C_0}{2k_0}$
1	$-\frac{dC}{d\tau}=k_1$	$ln\frac{C_0}{C} = k_1 \cdot \tau$	с$^{-1}$	ln$C$	$\frac{ln2}{k_1}$
2	$-\frac{dC}{d\tau}=k_2C^2$	$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0} = k_2\,\tau$	(моль/л)$^{-1}$·с$^{-1}$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C_0k_2}$
3	$-\frac{dC}{d\tau}=k_3C^3$	$\frac{1}{C^2}-\frac{1}{C_0^2} = k_3\,\tau$	(моль/л)$^{-2}$·с$^{-1}$	$\frac{1}{C^2}$	$\frac{3}{2C_0^2k_3}$

Приведенный материал показывает, **что константы скорости реакций разных порядков имеют разную размерность (k = [конц.$^{(1\ -n)}$·время$^{-1}$]) и поэтому их сравнение не имеет смысла. Сравнивать надо скорости реакций**.

1.3. Методы определения порядка реакции.

Решая любые технологические задачи, необходимо в первую очередь определить порядок реакции, так как **именно порядок реакции указывает на тип уравнения, описывающего кинетику данного процесса**.

Для определения порядка реакции необходимо иметь данные об изменении концентрации реагирующих веществ с течением времени при постоянной

температуре: либо начальные участки серии кинетических кривых, либо одну полную кинетическую кривую.

При определении порядка реакции различными способами используют один из подходов: метод избытка концентрации по Оствальду либо метод равных концентраций. Первый метод используют при определении порядка реакции по одному веществу. В этом случае берут большие концентрации всех веществ, кроме исследуемого. Например, при изучении реакции $A + B \rightarrow D$, C_A берут в 100 раз большую, чем C_B. При таких условиях в результате реакции концентрация вещества В меняется, а концентрация вещества А остается практически постоянной, поэтому вместо выражения

$$W = kC_A^p C_B^q$$

можно записать

$$W = k^* C_B^q, \text{ приняв } k^* = kC_A^p$$

и определить порядок реакции по веществу В (q).

Второй метод применяют при определении порядка реакции в целом. Если можно провести процесс в условиях, когда $C_A = C_B$, то $W = kC^{p+q}$, отсюда сразу находят порядок реакции в целом.

Методы определения порядка реакции разделяют на интегральные и дифференциальные. К группе интегральных методов определения относятся все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков. При этом можно воспользоваться различными способами.

1. Наиболее простой метод подстановки заключается в том, что подставляются экспериментальные данные $c = f(\tau)$ в кинетические уравнения Разных порядков и находят, какое из них дает постоянную величину константы скорости. Например, если провести реакцию омыления эфира щелочью и подставить время и концентрации в уравнение первого порядка, то k не будет постоянной величиной (0,089; 0,077; 0,060; 0,050; 0,039). Если же эти данные подставить в уравнение второго порядка, то значения k будут практически постоянными (0,0070; 0,0067; 0.0069; 0,0066; 0,0066). Следовательно, реакция омыления эфира щелочью является реакцией второго порядка. Если же ни одно из уравнений не подходит, то это означает, что реакция идет более сложным путем.

2. В графическом варианте этого метода строят графики, выражающие зависимость различных функций концентраций от времени. Необходимо найти такую функцию от концентрации, при которой эта зависимость выражалась бы прямой линией. Для реакции 1–го порядка линейно зависит от τ величина $\ln c$, для реакции 2-го порядка – $1/c$ и для реакции 3-го порядка – $1/c^2$ (см. рис. 4−6).

3. Определение порядка реакции по периоду полураспада. В этом методе опытным путем находят зависимость времени полураспада $\tau_{1/2}$ от концентрации для одного из реагентов. Для реакций первого порядка время полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества ($\tau_{1/2} = \ln 2/k_1$), для реакции второго порядка $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально первой степени концентрации, для третьего порядка – обратно пропорционально второй степени концентрации.

В общем случае можно записать, что $\tau_{1/2}$ = const $\cdot C_0^{-(n-1)}$ или после интегрирования

$$\ln \tau_{1/2} = \ln(\text{const}) - (n-1)\ln C_0 \qquad (1.20)$$

Из соотношения (1.20) видно, что тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$ (рис.7) позволяет определить порядок реакции. Действительно,

tgα = $(n-1)$, откуда n = 1 + tgα

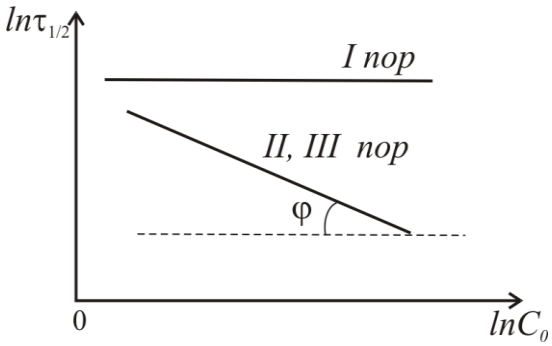


Рисунок 7 – . Зависимость $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$

На основании этих соображений порядок реакции в случае необратимых реакций I и II порядков может быть установлен только по одному виду экспериментальной зависимости $C_{\text{исх}}$ от времени при отсутствии разного рода выкладок и построений, как это продемонстрировано на рис.7.

4. Дифференциальный метод определения порядка реакции – метод начальных концентраций – был впервые предложен Вант-Гоффом и заключается в следующем. В первые моменты реакции можно считать, что $C_0 - x \approx C_0$. Тогда кинетическое уравнение имеет вид $W_0 = dC_0 / d\tau = kC_0^n$, где n – порядок реакции, W_0 – начальная скорость реакции. Проводятся два опыта, в которых начальные концентрации вещества, по которому определяется порядок реакции, равны C_0^1 и C_0^2 (Рис.8). Тогда скорости реакции в первом и во втором опытах будут:

$$-\frac{dC_0^1}{d\tau} = W_{0(1)} = k(C_0^1)^n \quad \text{и}$$

$$-\frac{dC_0^1}{d\tau} = W_{0(2)} = k(C_0^2)^n .$$

Разделив эти уравнения и прологарифмировав их, получим следующее выражение:

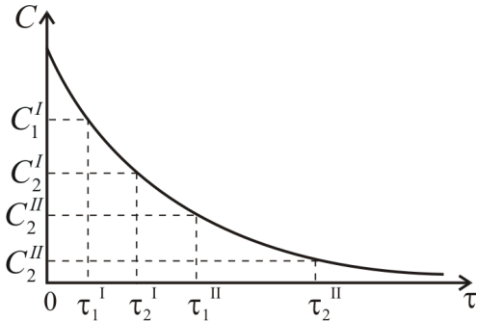


Рисунок 8 – Зависимость C = f(τ)

$$n = \frac{\ln\left(\frac{dC_0^1}{d\tau}\right) - \ln\left(\frac{dC_0^2}{d\tau}\right)}{\ln C_0^1 - \ln C_0^2} = \frac{\ln W_{0(1)} - \ln W_{0(2)}}{\ln C_0^1 - \ln C_0^2} . \qquad (1.21)$$

Начальные скорости $-\frac{dC_0^1}{d\tau}$ и $-\frac{dC_0^2}{d\tau}$ определяют графически из наклона касательной к начальной точке соответствующей кинетической кривой. В этом случае зависимость в координатах $\ln W = f(\ln C_0)$ должна иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, численно равным порядку реакции.

Для закрепления описанных выше методов расчета порядка реакции рассмотрим в качестве примера реакцию щелочного гидролиза этилнитробензоата по следующим данным изменения его концентрации во времени (таблица 3):

Таблица 3.

τ, с	0	100	200	300	500	700
C, моль/л	0,05	0,0355	0,0275	0,0225	0,016	0,014
$1/C$, л /моль	20	28,2	36,4	44,0	59,4	74,8

На основании экспериментальных данных построим кинетическую кривую (рис.9):

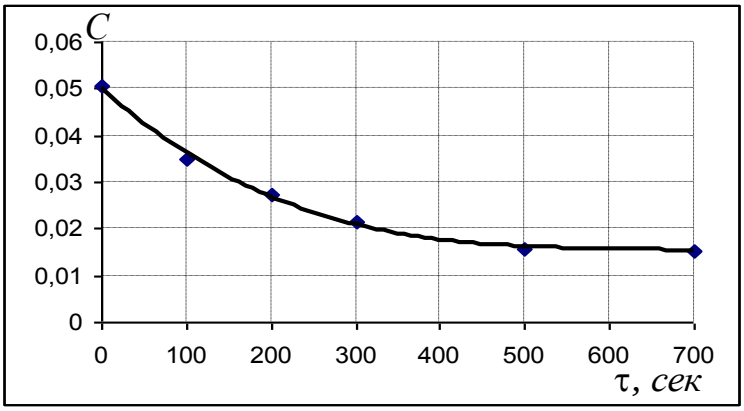


Рисунок 9 – Зависимость C = f(τ)

Метод подстановки.

а) пусть реакция первого порядка, тогда

$$k_1^1 = \frac{1}{100} ln \frac{0,05}{0,0355} = 0,0034;$$

$$k_1^2 = \frac{1}{200} ln \frac{0,05}{0,0275} = 0,003;$$

…...

$$k_1^4 = \frac{1}{500} ln \frac{0,05}{0,0016} = 0,0023.$$

б) предположим, что реакция второго порядка, тогда:

$$k_2^1 = \frac{1}{100}\left(\frac{1}{0,0355} - \frac{1}{0,05}\right) = 0,082;$$

$$k_2^2 = \frac{1}{200}\left(\frac{1}{0,0275} - \frac{1}{0,05}\right) = 0,082;$$

……

$$k_2^4 = \frac{1}{500}\left(\frac{1}{0,016} - \frac{1}{0,05}\right) = 0,085$$

в) проверим пригодность третьего порядка для описания кинетики исследуемой реакции:

$$k_3^1 = \frac{1}{2\cdot 100}\left(\frac{1}{(0,0355)^2} - \frac{1}{(0,05)^2}\right) = 1,967;$$

$$k_3^2 = \frac{1}{2\cdot 200}\left(\frac{1}{(0,0275)^2} - \frac{1}{(0,05)^2}\right) = 2,305;$$

……

$$k_3^5 = \frac{1}{2\cdot 700}\left(\frac{1}{(0,014)^2} - \frac{1}{(0,05)^2}\right) = 6,72.$$

Сопоставление экспериментальных данных показывает, что практическое совпадение констант скорости наблюдается в случае предположения, что данная реакция протекает как реакция второго порядка. Проверим правильность нашего предположения другими методами.

Графический метод.

Для реакции второго порядка линейная зависимость должна соблюдаться в координатах $1/C = f(\tau)$. Проверим это, построив график зависимости $1/C$ от τ (рис.11).

Тангенс угла наклона данной прямой позволяет определить константу скорости реакции. Действительно, исходя из уравнения (1.15)

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{C} - k_2\tau,$$

откуда $k_2 = \mathrm{tg}\alpha$, то есть tg $\alpha \approx 41,5/500 = k_2 = 0,083$, что соответствует значению константы, найденной методом подстановки.

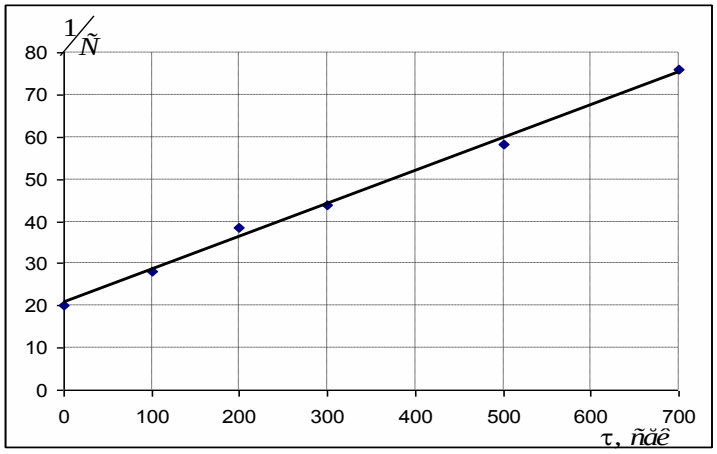


Рисунок10 – Зависимость $1/C = f(\tau)$

Определение порядка реакции по времени полупревращения.

Найдем период полупревращения для различных значений начальных концентраций и полученные данные сведем в таблицу 4.

Таблица 4.

C_0	0,05	0,04	0,03
$\tau_{1/2}$	240	360 – 60 = 300	560 – 160 = 400

Анализ данных, представленных в таблице 4, показывает, что данная реакция не является реакцией первого порядка, так как период полураспада неодинаков. Если реакция второго порядка, то, исходя из (1.14b) должно выполняться соотношение $\tau_{1/2}k_2 = 1/C_0$ = const; 0,05·240 = 12; 0,04·300 = 12; 0,03·400 = 12, что также подтверждает второй порядок исследуемой реакции.

Дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Апробируем метод Вант-Гоффа, используя первые два интервала времени, составим дополнительную таблицу 5:

Таблица 5

T	0	100	200
C	0,05	0,0355	0,0275
$\Delta\tau$	100 – 0 = 100	200 – 100 = 100	
ΔC	0,05 – 0,0355 = 0,0145	0,0355 – 0,0275 = 0.008	
$C_{\text{средн.}}$	(0,05 + 0,0355)/2 = 0,0427	(0,0355 + 0,0275)/2 = 0.315	

$$n = \frac{lnW_1 - lnW_2}{lnC_{\text{средн.1}} - lnC_{\text{средн.2}}} = \frac{ln\left(\Delta C_1/\Delta t_1\right) - ln\left(\Delta C_2/\Delta t_2\right)}{lnC_{\text{средн.1}} - lnC_{\text{средн.2}}} =$$

$$\frac{ln\left(\Delta C_1/\Delta C_2\right)}{lnC_{\text{средн.1}} - lnC_{\text{средн.2}}} = \frac{ln\left(0{,}0145/0{,}008\right)}{ln\left(0{,}0427/0{,}315\right)} = 0{,}26 / 0{,}13 = 2.$$

Определенный опытным путем порядок реакции может оказаться дробным. Это характерно для сложных реакций, поскольку они протекают по механизму, включающему более одной стадии.

1.4. Кинетика сложных реакций.

Реакции между веществами в подавляющем случае являются многостадийными химическими процессами.

В кинетике существует положение о **независимом протекании** отдельных стадий сложной реакции: значение константы скорости не зависит от наличия в системе других стадий. Положение о независимости скоростей химических реакций дает возможность написать для сложного химического процесса систему дифференциальных уравнений, описывающих скорости каждой из возможных простых реакций.

Этот принцип справедлив не всегда, однако для реакций, рассматриваемых ниже, он выполняется.

В целом скорость сложной реакции определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

1.4.1. Обратимые реакции

Обратимой называется реакция, идущая как в прямом, так и в обратном направлениях. Такие реакции идут до достижения равновесия. Скорость

обратимой реакции равна общему уменьшению вещества A в результате прямой и обратной реакции.

Рассмотрим простейший случай обратимой реакции первого порядка:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B.$$

Пусть в исходном состоянии ($\tau = 0$) концентрации A и B равны соответственно a и b, а x – количество вещества A, прореагировавшего к моменту времени τ, тогда концентрации реагирующих веществ в моменту τ – $(a - x)$ и $(b + x)$. При этом скорость прямой реакции будет равна

$$W_1 = k_1(a - x),$$

а скорость обратной:

$$W_2 = k_2(b + x).$$

Общая скорость

$$\frac{dx}{d\tau} = W_1 - W_2 = k_1(a - x) - k_2(b + x). \qquad (1.22)$$

Преобразуя (1.22), получим

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)\left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x\right). \qquad (1.23)$$

Все, входящие в выражение $(k_1 a - k_2 b)/(k_1 + k_2)$ величины, являются постоянными, обозначим это выражение через L, тогда (1.23) запишется как

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(L - x). \qquad (1.23а)$$

Поскольку при равновесии $dx/d\tau = 0$, то $L = x_{\text{равн.}}$ – изменение концентрации A или B при переходе от исходного состояния вещества к равновесному.

Разделив переменные, проинтегрируем (1.23а) при начальных условиях $x = 0$ и $\tau = 0$. При этом получим:

$$\ln\frac{L}{L - x} = (k_1 + k_2)\tau, \qquad (1.24)$$

аналогичную решению для необратимых реакций первого порядка, но в нее вместо C_0 входят L, а вместо константы скорости – сумма $k_1 + k_2$.

Таким образом, для расчета скорости обратимой реакции необходимо знать исходные и равновесные концентрации реагентов.

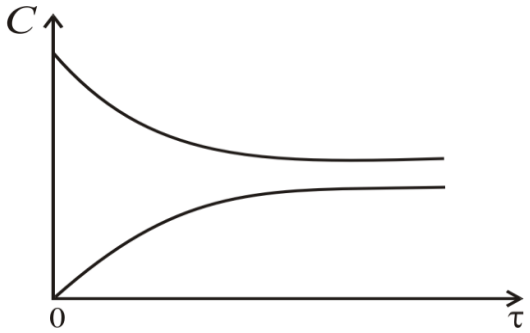


Рисунок 11. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка

При расчете k_1 и k_2 надо вместе с (1.24) использовать то обстоятельство, что отношение k_1/k_2 равно константе равновесия, которая находится опытным путем. Из (1.22) при равновесии, когда $dx/d\tau = 0$ получим

$$k_1\left(a - x_{равн.}\right) = k_2\left(b + x_{равн.}\right) \text{ или}$$

$$k_1/k_2 = \frac{b + x_{равн.}}{a - x_{равн.}} = K \qquad (1.25)$$

Изменение концентрации участников реакции показано на рис.11.

1.4.2. Параллельные реакции

Параллельными называются такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях:

$$A \rightarrow \begin{matrix} \nearrow B \\ C \\ \searrow D \end{matrix}$$

Примером таких реакций могут служить разложение бертолетовой соли

$$6KClO_3 \xrightarrow{k_1} 2KCl + 3O_2$$
$$6KClO_3 \xrightarrow{k_2} 3KClO_4 + KCl$$

или нитрование хлорбензола, при котором получается смесь орто-, мета- и параизомеров нитрохлорбензола.

В простейшем случае двух параллельных реакций первого порядка $A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$ легко получить кинетическое уравнение.

Запишем скорости обеих реакций:

$$W_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1\left(a - x\right), \qquad (1.26)$$

$$W_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2\left(a - x\right), \qquad (1.26а)$$

где x_1 и x_2 – соответственно числа молей B и C, образовавшиеся к моменту времен τ; $x = x_1 + x_2$ – общее число молей вещества A, прореагировавших к моменту времени τ; k_1 и k_2 – константы скоростей первой и второй реакций, a – исходная концентрация вещества A.

Полная скорость превращения вещества A по двум направлениям будет равна сумме скоростей превращения по каждому из направлений, то есть

$$\frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) + k_2(a-x) \qquad (1.27)$$

После интегрирования этого уравнения будем иметь:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x} \qquad (1.27а)$$

или

$$a - x = ae^{-(k_1+k_2)\tau} \qquad (1.28)$$

Это уравнение отличается от аналогичного уравнения (1.10) для реакции первого порядка тем, что в уравнении (1.27а) стоит сумма констант скоростей обеих параллельных реакций. В случае трех параллельных реакций в правой части уравнения будет стоять сумма трех констант.

С другой стороны, скорость накопления продуктов B и C может быть выписана в виде равенств

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1(a-x) \text{ и } \frac{d[C]}{d\tau} = k_2(a-x) \quad . \qquad (1.29)$$

Замена $(a-x)$ на $ae^{-(k_1+k_2)\tau}$ в этих уравнениях приводит к соотношениям

$$\frac{d[B]}{d\tau} = ak_1e^{-(k_1+k_2)\tau}, \ \frac{d[C]}{d\tau} = ak_2e^{-(k_1+k_2)\tau},$$

интегрирование которых при условии $\tau=0$, $[B]=0$ и $[C]=0$ приводит к следующему решению:

$$[B] = \frac{ak_1}{k_1+k_2}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}\right); \qquad (1.30)$$

$$[C] = \frac{ak_2}{k_1+k_2}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}\right). \qquad (1.31)$$

Из этих уравнений следует, что при любом τ отношение $[B]/[C] = k_1/k_2 =$ = const. По отношению концентраций продуктов находим отношение констант, а зная отношение и сумму констант, определяем константы k_1 и k_2.

При построении кинетических кривых для параллельных реакций (рис. 12) необходимо проанализировать уравнения (1.29) и (1.30) и учесть следующие особенности:

а) при $\tau \to \infty$ $[B] = \frac{ak_1}{k_1+k_2}$ и $[C] = \frac{ak_2}{k_1+k_2}$,

б) $\frac{ak_1}{k_1+k_2} + \frac{ak_2}{k_1+k_2} = a;$

в) при любом τ $(a-x) + [B] + [C] = a$

Следует отметить, что для определения, например k_1, недостаточно измерить только текущие концентрации веществ A и B, так как в выражение изменения концентрации одного из продуктов (1.28а) помимо k_1 входит еще и k_2. Поэтому, либо надо знать k_2, либо одновременно анализировать концентрацию второго продукта C.

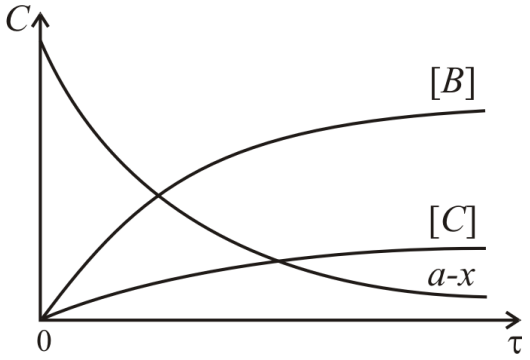


Рисунок 12 – Кинетические кривые параллельной реакции первого порядка

1.4.3. Последовательные реакции

Последовательными называются такие реакции, в которых продукт, образующийся в одной реакции, является исходным веществом для следующей реакции.

В качестве простейшего случая последовательных реакций можно провести реакцию типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, состоящую из двух необратимых реакций первого порядка. Примером такой реакции является взаимодействие натрия и сулемы в газовой фазе

$$2Na + Hg_2Cl_2 = 2NaCl + 2Hg,$$

протекающее в две стадии:

1) $Na + Hg_2Cl_2 = HgCl + NaCl + Hg$;

2) $HgCl + Na = Hg + NaCl$.

Для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ скорости изменения исходного вещества A и накопления продуктов B и C можно представить в виде следующих уравнений:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x); \tag{1.32}$$

$$\frac{d(x - y)}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2(x - y); \tag{1.33}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_3(x - y), \tag{1.34}$$

где a – исходная концентрация вещества A; x и y соответственно концентрации веществ B и C моменту τ.

Решение уравнения (1.31) приводит к форме зависимости, характерной для необратимой реакции первого порядка

$$a - x = ae^{-k_1\tau}. \tag{1.35}$$

Совместное решение двух пар уравнений (1.32) и (1.35), (1.33) и (1.35) приводит к следующим зависимостям концентрации промежуточного и конечного продуктов от времени:

$$x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}\right); \tag{1.36}$$

$$y = a\left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2\tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1\tau}\right). \tag{1.37}$$

Особый интерес представляют промежуточные вещества, например вещество *B* для написанной выше реакции. Концентрация этого вещества зависит от скоростей его образования (*A*→*B*) и превращения (*B*→*C*). Для промежуточного вещества *B* концентрация его (*x*–*y*) при $\tau = 0$ и $\tau = \infty$ равна нулю, на основании чего можно предположить наличие максимальной концентрации при некотором времени τ ($\tau_{\text{макс.}}$). Это время находят из условия свойства экстремума:

$$\tau_{\text{макс.}} = \frac{\ln\dfrac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}, \tag{1.38}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2\left(x - y\right) = \frac{ak_1k_2}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}\right). \tag{1.39}$$

Анализ уравнения (1.39), полученного подстановкой (1.36) в (1.32), показывает, что имеется область возрастания, а затем замедления скорости накопления конечного продукта. Этому должно соответствовать наличие точки перегиба на кривой $y = f(\tau)$, которую находят приравниванием нулю второй производной функциональной зависимости концентрации конечного продукта от времени:

$$\tau_{\text{перег.}} = \frac{\ln\left(k_2 / k_1\right)}{k_2 - k_1}\ , \tag{1.40}$$

Сопоставление уравнений (1.38) и (1.40) показывает, что время достижения максимальной концентрации вещества *B* совпадает со временем точки перегиба на кривой изменения концентрации *C* со временем. В соответствии с (1.35) – (1.38), (1.40) изменение концентрации участников рассматриваемой реакции представлено на рис. 13.

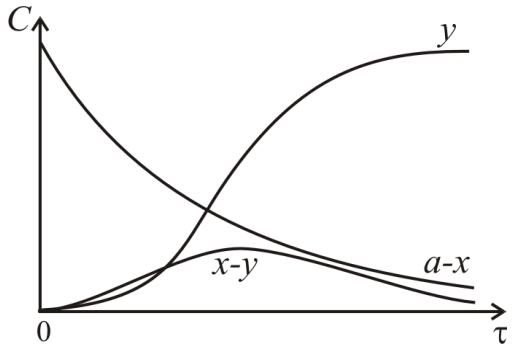


Рисунок 13 – Кинетические кривые последовательной реакции первого порядка

Зависимость максимальной концентрации *B* от k_1 и k_2 находят подстановкой $\tau_{\text{макс.}}$ (1.38) в выражение для $(x–y) = f(\tau)$ (1.36):

$$\left[B\right]_{\text{макс.}} = \left(x - y\right)_{\text{макс.}} = a \cdot \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2 / k_1}{1 - \frac{k_2}{k_1}}}. \tag{1.41}$$

Рассмотрим случай, при котором k_1 ? k_2. При этом условии

$$\tau_{\text{макс.}} \approx \frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{-k_1} \approx \frac{\ln\frac{k_1}{k_2}}{k_1}.$$

С уменьшением k_2 при неизменном значении k_1 $\ln k_2 / k_1$ увеличивается, что соответствует возрастанию $\tau_{\text{макс.}}$ Таким образом, чем больше k_1 по сравнению с k_2, тем больше значение абсциссы экстремальной точки. Для нахождения ординаты исследуемой точки исследуем уравнение (1.41):

$$(x-y)_{\text{макс.}} \approx a\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1}};\ \lim_{\frac{k_2}{k_1}\to 0}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1}} \to 1 \text{ и } (x-y)_{\text{макс.}} \approx a$$

Следовательно, чем больше k_1, тем больше максимальная концентрация промежуточного вещества и тем больше время ее достижения.

Вид кинетической кривой для разных соотношений k_1/k_2 дан на рис.14.

Выясним условия, при которых одна из стадий становится лимитирующей. Выразим скорость реакции, пользуясь концентрацией продукта реакции C: $W = dC_C/d\tau$. Скорость реакции оказывается равной скорости второй стадии $W_2 = dC_C/d\tau$, поскольку продуктом как всей реакции в целом, так и ее второй стадии, является одно и то же вещество C. Равенство $W_2 = W$, однако, не означает, что последняя стадия обязательно определяющая. Ведь скорость W_2 сама может зависеть от скорости предыдущей стадии. Подставим вместо скорости W_2 ее значение (1.39)

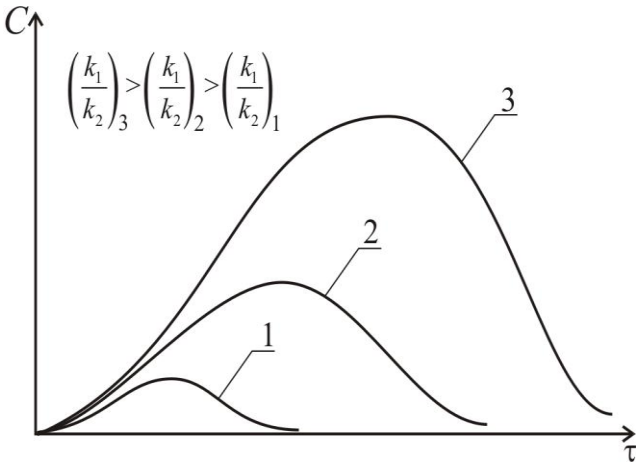


Рисунок. 14 – Виды кинетических кривых для промежуточного продута разных соотношений k_1/k_2

$$W = k_2 C_B = x - y = \frac{a k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}\right)$$

Пользуясь этим уравнением и предполагая, что время, прошедшее от начала реакции, достаточно велико, оценим скорость реакции в двух крайних случаях, когда k_2 ? k_1 и когда k_1 ? k_2. Если первая стадия значительно медленнее второй k_2 ? k_1, то величиной k_1 в знаменателе уравнения можно пренебречь. Кроме того, тогда $\left(e^{-k_2\tau} = e^{-k_1\tau}\right)$ и в скобках можно пренебречь величиной $e^{-\kappa_2\tau}$. В результате получим:

$$W \approx a k_1 e^{-k_1\tau} = k_1 a,$$

то есть действительно, скорость реакции определяется первой стадией.

Если наиболее медленной стадией является вторая стадия последовательной реакции, то $k_1 ? k_2$ и $\left(e^{-k_2\tau} ? e^{-k_1\tau}\right)$. Тогда $W \approx ak_2e^{-k_2\tau}$.

Величина скорости теперь зависит от константы скорости второй стадии. Таким образом, и в этом случае определяющей будет наиболее медленная стадия.

В связи со сложностью точного анализа последовательных реакций в химической кинетике используют приближенные методы, позволяющие упростить системы дифференциальных уравнений. Основным методом такого рода является метод стационарных концентраций, предложенный М. Боденштейном. В нем предполагается, что если концентрации промежуточных продуктов малы, то их можно считать стационарными, то есть не изменяющимися в течение всего процесса.

Это приближение достаточно хорошо выполняется, если промежуточные продукты обладают высокой реакционной способностью ($k_2 ? k_1$), что наблюдается, в частности, в каталитических и цепных реакциях, а также в других процессах с участием активных промежуточных частиц. В соответствии с (1.38) и (1.41) $\tau_{макс.} \to 0$ и $(x–y)_{макс} \to 0$. Это значит, что изменение концентрации промежуточного продукта описывается кривой, почти соприкасающейся с осью абсцисс. Подобный анализ дает основание в первом приближении считать, что $d[B]/d\tau \approx 0$. Последнее заключение согласуется и с физической картиной процесса. Если значение k_2 велико по сравнению с k_1, то промежуточный продукт В почти полностью превращается в C. Это равносильно тому, что $[B] \approx 0$, а значит и $d[B]/d\tau \approx 0$. Важной особенностью таких процессов является быстрое установление в системе режима, при котором разность скоростей образования и расходования промежуточных частиц становится малой по сравнению с самими скоростями. Этот режим и называют стационарным (точнее его назвать квазистационарным, так как концентрации участников процессов все-таки изменяются).

В условиях квазистационарного состояния $d[B]/d\tau \approx 0$, то есть

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1C_A - k_2C_B = 0 \text{ или } k_1C_A \approx k_2C_B,$$

откуда следует, что

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dC_C}{d\tau}.$$

Иначе говоря, скорость сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной первой стадии и зависит только от одной из констант скоростей – k_1.

Методы стационарных концентраций и квазиравновесного приближения широко используются при изучении кинетики гомогенных каталитических реакций $A + B \to C$, которые в простейшем случае можно представить двумя стадиями:

$$A + K \to AK^*;$$
$$AK^* + B \to C + K,$$

где AK^* – промежуточное соединение A с катализатором с условием полной регенерации катализатора. Скорость реакции равна: $W = k_2\left[AK^*\right][B]$.

Из условия стационарности можно записать:

$$\frac{d\left[AK^*\right]}{d\tau} = k_1[A]\left\{[K]-\left[AK^*\right]\right\} - k_2\left[AK^*\right][B] \approx 0\,,$$

отсюда следует, что

$$\left[AK^*\right] = \frac{k_1[A][K]}{k_2[A]+k_2[B]}.$$

С другой стороны, скорость реакции определяется скоростью взаимодействия AK^* с B, поэтому

$$W = k_2\left[AK^*\right][B] = \frac{k_1k_2[A][B][K]}{k_1[A]+k_2[B]}\ . \qquad (1.42)$$

Промежуточное вещество образуется с участием катализатора, причем если количество AK^* достаточно велико, действующая концентрация катализатора принимается равной $[K]-\left[AK^*\right]$. Если концентрация $\left[AK^*\right]$ мала, то $[K]-\left[AK^*\right] \approx [K]$ и выражения для скорости реакции примут вид соответственно

$$W = k_1[A][K].$$

1.5. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции зависит не только от концентрации, но и от температуры. Как правило, при повышении температуры скорость увеличивается, и примерный вид такой зависимости представлен на рис. 15.

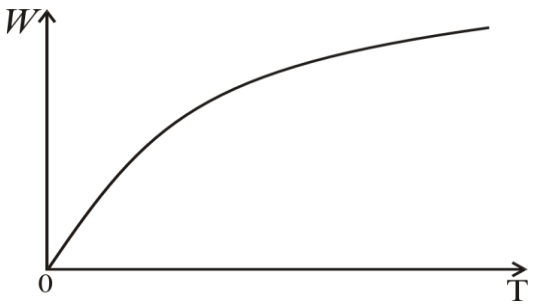


Рисунок. 15 – Зависимость скорости химической реакции от температуры

Ориентировочно влияние температуры на константу скорости оценивается величиной температурного коэффициента скорости реакции γ, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°:

$$\gamma = k_{T+10} / k_T, \qquad (1.43)$$

где k_T и k_{T+10} – константы скорости при температурах T и T+10, соответственно. Для многих гомогенных реакций при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2−4 раза, то есть γ = 2–4 (правило Вант-Гоффа).

Использование величины γ позволяет приближенно оценить изменение скорости реакции при увеличении температуры на некоторое число градусов, равное 10m, причем m может быть как целым, так и дробным:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{T+10m}}{K_T} = \eta^m. \qquad (1.44)$$

Задача 7. При Т = 298 К константа скорости некоторой реакции равна 5, температурный коэффициент равен 2. Определить константы скорости реакции при Т = 323 К, 343 К и 353 К.

Решение.

$\frac{k_{323}}{k_{298}} = \eta^{2,5}$; $\frac{k_{323}}{5} = 2^{2,5} = 5,6$; $k_{323} = 5 \cdot 5,6 = 28$;

$k_{343} = k_{323} \cdot \eta^2 = 28 \cdot 4 = 112$; $k_{353} = k_{343} \cdot \eta = 112 \cdot 2 = 224$.

Количественная зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса, которое достаточно хорошо выполняется для простых гомогенных и многих гетерогенных реакций:

$$\ln k = A - B/T, \qquad (1.45)$$

где A и B – эмпирические постоянные.

Эту же зависимость часто записывают в форме

$$k = k_0\, e^{-E/RT}, \qquad (1.46)$$

вводя вместо A и B другие постоянные величины: k_0 − предэкспоненциальный множитель, E_A − энергию активации.

Для объяснения физического смысла величины E_A С. Аррениус предположил, что в реакцию способны вступать не все частицы, а лишь те из них, которые находятся в **активном состоянии**. Последние, в отличие от молекул, находящихся в нормальном состоянии, имеют избыток энергии. Молекулы в активированном состоянии энергетически возбуждены и неустойчивы, а в нормальном – стабильны. Между нормальными и активированными молекулами существует равновесие. Доля частиц в возбужденном состоянии относительно мала. Число же частиц в нормальном состоянии практически равно общему числу частиц . Поскольку процесс активации эндотермический, то константа равновесия для этого процесса растет с увеличением температуры. Поэтому возрастает концентрация частиц в активированном состоянии. Энергию E_A можно определять как тепловой эффект процесса активации. Это избыток внутренней энергии активированных молекул по сравнению с молекулами в нормальном состоянии, то есть некоторый энергетический барьер, который необходимо преодолеть для осуществления реакции. Чем выше энергия активации, тем меньше доля активированных молекул и тем меньше скорость реакции.

Представление об энергетическом барьере предполагает, что молекулам недостаточно просто встретиться. Сближение двух молекул в момент соударения приводит к тому, что между электронными облаками возникает и постепенно нарастает взаимное отталкивание. Скорость движения молекул при этом уменьшается, и кинетическая энергия частиц переходит в потенциальную. При недостаточно быстром движении молекул, когда они обладают малой начальной кинетической энергией, может произойти остановка раньше, чем их электронные

облака перекроются, тогда молекулы не реагируют друг с другом и снова расходятся.

Когда сталкиваются две быстрые молекулы, их избыточная кинетическая энергия может перейти в потенциальную. Такие молекулы способны преодолеть отталкивание между электронными облаками и близко подойти друг к другу. В результате перекрывания электронных облаков, которое при этом происходит, создаются условия для перераспределения электронов с разрывом старых связей и образованием новых, то есть для химической реакции.

Активация молекул может происходить различными путями, например, за счет поглощения энергии излучения.

Дифференцированием уравнения Аррениуса (1.46) получим:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \qquad (1.47)$$

Уравнение Аррениуса (1.46) содержит две постоянные для данной реакции величины – E и k_0 . Их можно определить, если экспериментально найти константы скорости k_1 и k_2 при T_1 и T_2 . Решая систему двух уравнений

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1};\ \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2},$$

получим

$$E = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{1/T_2 - 1/T_1} = \frac{R\ln\frac{k_1}{k_2}}{\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}} = \frac{RT_1T_2}{\Delta T}\ln\frac{k_2}{k_1} \qquad (1.48)$$

или

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}(1/T_2 - 1/T_1). \qquad (1.49)$$

Величины ln k и 1/T входят в уравнение (1.49) в первой степени. Следовательно, если по опытным данным построить график ln$k$ = f(1/T), то он будет прямой линией (рис.16), тангенс угла наклона которой (φ) равен: tg φ = − E/R, отсюда

$$E = -R \operatorname{tg} \varphi. \qquad (1.50)$$

Постоянная lnk_0 определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат экстраполяцией к $T = \infty$.

Задача 8. Реакция первого порядка протекает на 30 % при температуре 298 К за 30 мин., а при температуре 313 К− за 5 мин. Найти энергию активации.

Решение.

Для реакции первого порядка в соответствии с уравнением (1.9а) можно записать

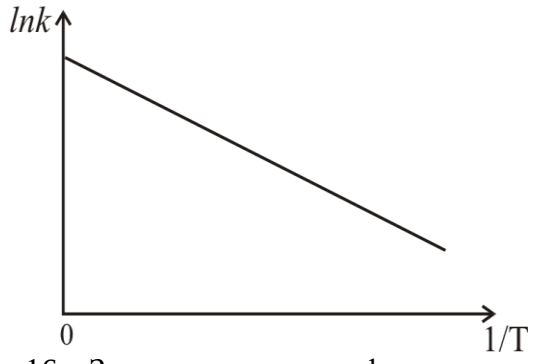


Рис.16 – Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

$$k_{298} = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau_1}\ln\left(\frac{100}{70}\right); \quad k_{313} = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau_2}\ln\left(\frac{100}{70}\right),$$

откуда следует, что

$$\ln\frac{k_{313}}{k_{298}} = \ln\frac{\tau_1}{\tau_2}.$$

С другой стороны, используя уравнение (1.48), можно записать следующее соотношение:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E\cdot\left(T_2 - T_1\right)}{R\cdot T_1\cdot T_2}.$$

Решая совместно эти два уравнения, получим

$$\ln\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E\cdot\left(T_2 - T_1\right)}{R\cdot T_1\cdot T_2}$$

или

$$E = \ln\frac{\tau_1}{\tau_2}\cdot\frac{RT_2T_1}{\left(T_2 - T_1\right)} = \frac{1{,}792\cdot 8{,}31\cdot 313\cdot 298}{15} = 92587{,}0 \text{ Дж/моль}.$$

1.6. Теория активных соударений

1.6.1. Бимолекулярные реакции

В теории активных соударений (ТАС), основоположником которой был С.Аррениус, используются основные положения молекулярно-кинетической теории газов и предположение о существовании энергетического барьера, который должен быть преодолен в ходе химической реакции (см. рис.18).

В ТАС считается, что акт превращения исходных веществ в продукты реакции совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. При этом молекулы рассматриваются как бесструктурные частицы хотя в действительности химические реакции происходят путем постепенной перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями.

Схематически распределение молекул по энергиям согласно молекулярно-кинетической теории газов имеет следующий вид (см. рис.17):

Пусть имеется некоторая критическая энергия E_A, которую должны иметь молекулы, вступающие в реакцию с образованием конечных продуктов. Доля таких молекул определяется площадью, ограниченной кривой и ординатой E_A. Чем больше температура, тем больше эта доля

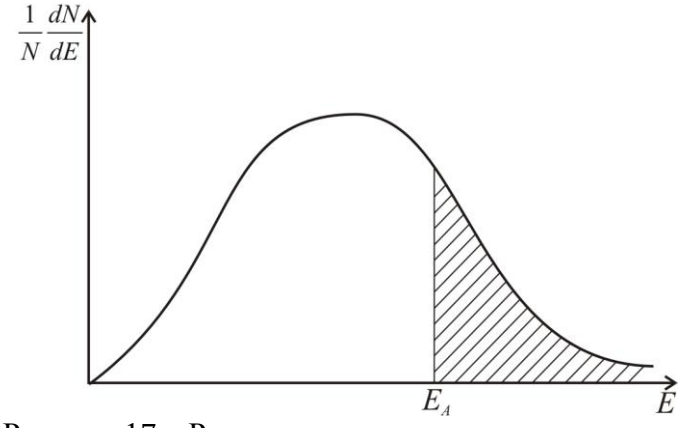


Рисунок 17 – Распределение молекул по энергиям

Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию, в которой превращение осуществляется в результате соударения двух молекул *A* и *B*. Согласно молекулярно-кинетической теории общее число двойных столкновений (z_0), происходящих между молекулами газа *A* и *B* в единицу времени в единице объема, можно рассчитать, используя следующие формулы:

$$z_0 = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}, \qquad (1.51)$$

где *M* – молекулярная масса, г/моль; *d* – эффективный диаметр столкновений, см; *n* – число молекул в 1 см^3; *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – абсолютная температура, *K*; π = 3,14.

Если бы каждое соударение приводило к реакции, то скорость реакции, определяемая как изменение количества вещества в молях за единицу времени в единице объема, была бы равна

$$W = z_0 / N_A = N_A \cdot C_A \cdot C_B \cdot d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}, \qquad (1.52)$$

где $C_A = n_A/N_A$; $C_B = n_B/N_A$; N_A – число Авогадро.

Сопоставление рассчитанной по формуле (1.52) скорости реакции с экспериментальной величиной указывает на расхождение этих величин на несколько порядков. Расхождение между числом столкновений и числом реагирующих молекул, а также экспериментальная зависимость скорости реакции от температуры привели Аррениуса к выводу, что в реакции принимают участие только те молекулы, энергия которых превышает некоторую критическую величину, названную энергией активации.

Между тем молекулярно-кинетическая теория дает для числа столкновений молекул, энергия которых превышает некоторую величину *E* (z_E), уравнение

$$z_F = z_0 \cdot e^{-E/RT}. \qquad (1.53)$$

Введя долю активных соударений и учитывая, что для бимолекулярных реакций

$$W = k \cdot C_A \cdot C_B,$$

получим

$$k = N_A \cdot d_{AB}^2 \cdot \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}\; e^{-E/RT}, \qquad (1.54)$$

или, объединив постоянные величины в предэкспоненциальный множитель

$$N_A \cdot d_{AB}^2 \cdot \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)} = \text{const},$$

называемый фактором столкновений,

$$k = \text{const}\; e^{-E/RT}. \qquad (1.54а)$$

Тогда, после логарифмирование уравнения (1.54а):

$$\ln k = \ln(\text{const}) + \frac{1}{2}\ln T - \frac{E_A}{RT} \qquad (1.54б)$$

и дифференцирования уравнения (1.54б) будем иметь:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_A + 1/2RT}{RT^2} \qquad (1.55)$$

Сравнив полученное уравнение с уравнением Аррениуса, получим:

$$E = E_A + 1/2\ RT \qquad (1.56)$$

Поскольку большинство химических реакций проводится при температурах до 1000 К, а энергии активации имеют порядок $10^4 - 10^5$ Дж/моль, величиной $1/2\ RT \approx T$ можно пренебречь и уравнение (1.55) записать так:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \qquad (1.55а)$$

или в интегральной форме (считая энергию активации величиной постоянной):

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{ const.} \qquad (1.56)$$

Однако для ряда реакций расчетная частота столкновений молекул газа оказалась больше, чем найденная из экспериментальных данных, Возможное объяснение состоит в том, что эффективными являются не только соударения частиц с достаточной энергией, но необходимо еще, чтобы молекулы были соответствующим образом ориентированы в пространстве, Например, для реакции

$$CH_3\cdot + CHCl_3 \rightarrow CH_4 + CCl_3\cdot$$

Ориентация (1) реагирующих частиц при сближении будет более благоприятна, чем ориентация (2):

1. $CH_3\cdot \rightarrow \leftarrow H - C - Cl$;

2. $CH_3\cdot \rightarrow \leftarrow Cl - C - H$.

Для того, чтобы привести теорию в соответствие с экспериментом вводят так называемый стерический множитель (фактор) P, который и характеризует вероятность соответствующей геометрической конфигурации при столкновении и тогда выражение для константы скорости реакции типа $A + B \rightarrow D$, называемое основным уравнением теории активных столкновений, имеет вид

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = P \cdot z_E = P \cdot z_0 e^{-E/RT}. \qquad (1.57)$$

Из этого уравнения видно, что число реагирующих частиц A и B в газовой фазе составляют лишь некоторую часть от общего числа столкновений между ними. Эту часть можно представить в виде произведения двух членов. Первый, больцмановский, член $e^{-E/RT}$ характеризует долю столкновений частиц A и B, содержащих необходимую для протекания химической реакции энергию E_A.

Второй член – стерический фактор P − учитывает то обстоятельство, что лишь часть столкновений, происходящих с необходимой энергией, приводит к химической реакции, Следовательно, чтобы столкнувшиеся активные частицы прореагировали, необходимо, чтобы их реакционно способные части были ориентированы определенным образом. Таким образом, P характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении. Величину P в рамках теории соударений невозможно вычислить, ее оценивают путем сопоставления рассчитанной скорости с найденной на опыте; согласно рассмотренным модельным представлениям $P < 1$ (от 1 до 10^{-8}).

С учетом стерического множителя выражение для константы скорости в теории ТАС запишется в виде:

$$k = P \cdot z_0 \cdot e^{-E/RT}. \qquad (1.58)$$

1.6.2. Мономолекулярные реакции

В элементарном акте мономолекулярной реакции участвует всего одна молекула. Схематически такая реакция может быть записана уравнением: $A \rightarrow B$, где B – продукты реакции.

Объяснение механизма таких реакций, несмотря на их кажущуюся простоту, явилось более трудной задачей, чем для бимолекулярных реакций. В соответствии с основными положениями теории активных столкновений для объяснения возникновения активных молекул, способных перейти энергетический барьер, следует и в этом случае считать началом каждой элементарной реакции столкновение двух молекул. Но число столкновений пропорционально квадрату концентрации. Поэтому, казалось бы, мономолекулярные реакции, как и бимолекулярные, должны иметь порядок, равный двум. Но данные опыта указывают на существование мономолекулярных реакций первого порядка, а также на изменение порядка реакции при изменении концентрации. Одно из объяснений мономолекулярных реакций дал Линдеман. Он предположил, что образующиеся после столкновения активные молекулы распадаются не только на продукты реакции, но и дезактивируются, образуя неактивные молекулы исходного вещества. В соответствии с этим представим рассматриваемую нами реакцию в следующем виде:

$$A + A^* \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} B,$$

где A^* – активная молекула.

Таким образом, предполагается, что мономолекулярная реакция идет в несколько стадий. Сначала протекает бимолекулярная реакция, в результате которой две сталкивающиеся молекулы исходного вещества перераспределяют свою энергию и одна из молекул (A^*) приобретает достаточно большой избыток энергии. В обратной реакции столкновение активной и неактивной молекул может привести к такому перераспределению энергии, что каждая из них будет обладать энергией, недостаточной для преодоления энергетического барьера. Следующая стадия является мономолекулярной и представляет собой

превращение активной молекулы исходного вещества в продукты реакции. Образование продуктов реакции происходит за счет тех активных молекул, которые еще не успели столкнуться и дезактивироваться.

Как правило стадия (1) – передача энергии при соударении – намного быстрее, чем превращение активированной частицы A^* в B (2). Откуда уравнение скорости реакции можно записать в виде:

$$W = k_3\left[A^*\right].$$

Рассмотрим стационарный процесс, когда количество активных молекул со временем не меняется и скорость W_1 образования активных молекул равна сумме $W_2 + W_3$ скоростей образования продуктов реакции и дезактивации. Из условия стационарности $W_1 = W_2 + W_3$, то есть

$$k_1\left[A\right]^2 = k_2\left[A\right]\left[A^*\right] + k_3\left[A^*\right], \tag{1.60}$$

откуда

$$\left[A^*\right] = \frac{k_1 A^2}{k_2\left[A\right] + k_3}. \tag{1.61}$$

Тогда основное уравнение в теории Линдемана для полной скорости реакции, исходя из стадий I − III и применив принцип стационарности для концентрации $[A^*]$, принимает вид:

$$W = -\frac{d\left[A\right]}{dt} = k_3\left[A^*\right] = \frac{k_1 k_3\left[A\right]}{k_3 + k_2\left[A\right]}\left[A\right] = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2}\left[A\right]}{1 + \frac{k_3}{k_2\left[A\right]}} \tag{1.61a}$$

Активные молекулы A^* имеют определенное среднее время жизни τ_A^*, обусловленное вероятностью превращения A^* в конечные продукты. В зависимости от соотношения между τ_A^* и временем между столкновениями $\tau_{ст.}$, уравнение (1.61) можно представить в двух предельных формах. При высоких давлениях столкновения настолько часты ($\tau_{ст.} << \tau_A^*$), что почти все молекулы A^* дезактивируются , не успевая прореагировать, то есть $k_2[A] >> k_3$ и

$$W = -\frac{d\left[A\right]}{dt} = \left(k_1 \frac{k_3}{k_2}\right)\left[A\right] = k_\infty\left[A\right], \tag{1.62}$$

то есть этот процесс кинетически является реакцией первого порядка. Таким образом, теория предсказывает независимость мономолекулярной реакции от добавок «инертных» газов в области кинетики первого порядка, так как в этом случае достигнута и поддерживается концентрация активных молекул.

С понижением давления время между столкновениями возрастает и может превысить время жизни активной молекулы ($\tau_{ст.} >> \tau_A^*$). Тогда большинство молекул, не успевая дезактивироваться, претерпят превращение, то есть $k_2[A] << k_3$ и

$$-\frac{d\left[A\right]}{dt} = k_1\left[A\right]^2. \tag{1.63}$$

Кинетически это соответствует реакции второго порядка.

В 1935 году Г.Эйринг, М.Поляни и М. Эванс предложили теорию, которая принципиально дает возможность рассчитать не только стерический фактор, но и энергию активации, исходя из свойств участников реакции. Эту теорию называют теорией абсолютных скоростей реакции потому, что она указала возможный путь абсолютного расчета констант скоростей реакций только на основе элементарных свойств реагирующих веществ: данных об их геометрической конфигурации, размерах, силовых постоянных и т.п.

1.7. Теория активированного комплекса

Несмотря на определенные достижения в объяснении скорости химических реакций теорией активных столкновений некоторые вопросы остались невыясненными. В простейшем варианте теории сам акт химического превращения остается по существу неизученным. Этот момент и ряд других проблем рассматривается в теории абсолютных скоростей, основанной на модели активированного комплекса или переходного состояния (Г.Эйринг, М. Поляни, М. Эванс, 1935г.)

В соответствии с моделью теории активированного комплекса (ТАК) основным является положение о том, что всякая химическая реакция протекает через образование некоторого переходного состояния (активированного комплекса), которое затем распадается на продукты данной реакции. Например, при взаимодействии $A-B+C = A+B-C$ начальная конфигурация атомов (в данном случае $A-B+C$) переходит в конечную ($A+B-C$) путем непрерывного изменения межъядерных расстояний (для рассматриваемой реакции r_{A-B} и r_{B-C}). При этом всегда существует некоторая промежуточная конфигурация атомов $(A\ldots B\ldots C)^*$, которая является критической для данного процесса. Если система ее достигла, то имеется большая вероятность того, что реакция будет завершена. Эта критическая конфигурация, имеющая избыток энергии по сравнению с энергией реагирующих частиц, в которой еще сохранились, хотя и ослабленными, старые связи, но уже образовались, хотя и слабые, новые связи получила название активированного комплекса, определившего терминологию рассматриваемой теории. На образование активированного комплекса необходима затрата энергии, равная энергии активации.

Рассмотрим процесс перестройки структуры при взаимодействии по такой реакции более подробно. Делать это удобно на диаграмме потенциальной энергии (рис. 18).

При построении таких диаграмм с целью упрощения расчетов вводятся некоторые ограничения:

а) протекание реакции существенно не нарушает распределения молекул по состояниям, так что распределение статистически отвечает равновесному распределению Максвелла − Больцмана.

б) элементарный акт реакции протекает адиабатно, причем движение ядер в этих условиях подчиняется законам классической механики.

Адиабатическим называются такие химические реакции, которые не сопровождаются переходом электронов из одного состояния в другое (например,

из основного электронного состояния в возбужденное). Необходимость подобного ограничения диктуется следующими соображениями. Потенциальная энергия системы, состоящей из нескольких атомов, складывается из потенциальной энергии взаимодействия ядер и энергии электронов. Энергия электронов зависит как от взаимного расположения ядер, так и от того, в каком состоянии находятся электроны. При неизменности электронного состояния потенциальную энергию системы можно представить как однозначную функцию координат ядер.

в) исходные вещества находятся в состоянии, близком к равновесию с активированным комплексом.

В таком случае изменение потенциальной энергии в ходе процесса $A-B+C \rightarrow A...B...C \rightarrow A+B-C$ можно представить движением некоторой фигуративной точки по одной поверхности потенциальной энергии, являющейся функцией межъядерных расстояний r_{A-B} и r_{B-C} .

Карта поверхности потенциальной энергии системы представлена на рис. 18. Каждому расположению частиц *A*, *B* и *C* соответствует одно значение потенциальной энергии на этой поверхности.

На рис.18 показаны проекции различных сечений этой поверхности плоскостями *Z* = const. Сплошные линии (изоэнергетические кривые) соединяют точки, отвечающие одному и тому же значению энергии (они аналогичны горизонталям на географической карте, указывающим высоту над уровнем моря; числа у кривых соответствуют значениям потенциальной энергии в относительных единицах).

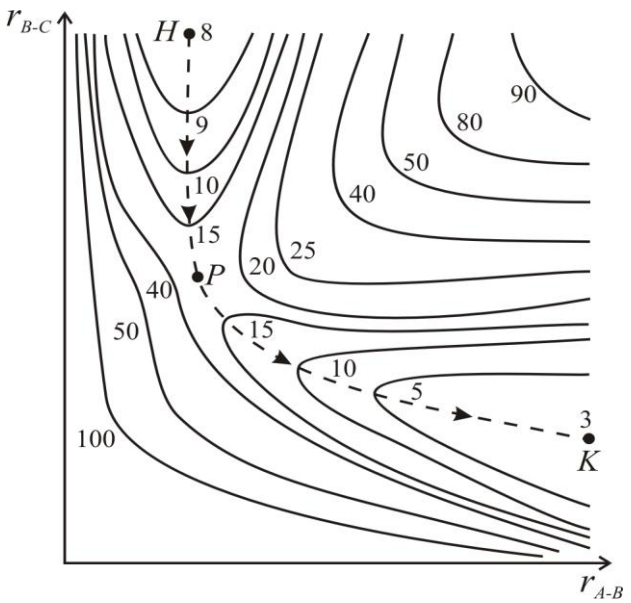


Рисунок 18 – Поверхность потенциальной энергии

Каждому фиксированному расстоянию *y* между *A* и *B* могут соответствовать различные величины расстояний *x* между *B* и *C*, среди них есть одно, соответствующее минимуму потенциальной энергии − r_{min}. По мере увеличения *y* влияние частицы *C* на молекулу *AB* уменьшается и величина r_{min} приближается к равновесному межъядерному расстоянию в молекуле *AB*. Аналогичная картина наблюдается и для фиксированных *x*.

Исходному состоянию в рассматриваемой реакции соответствует точка *H* на диаграмме − большое расстояние между атомами *A* и *C* (r_{B-C}) и маленькое расстояние между атомами *A* и *B* (r_{A-B}). Соответственно продуктам реакции − большое расстояние между атомами *A* и *B* (r_{A-B}) и маленькое расстояние между атомами *A* и *C* (r_{B-C}) отвечает точка *K*.

При внимательном рассмотрении рис. 18 можно убедиться, что наиболее вероятное состояние системы (при изменении межатомных расстояний r_{A-B} и

r_{B-C}) проходит по некоторой энергетической «ложбине», переходит через «перевальную» точку и по другой «ложбине» скатывается к конечному состоянию. Эта совокупность наиболее вероятных состояний системы носит название пути реакции (показан на рис.19 жирной пунктирной линией). Разность между потенциальной энергией начальных веществ и потенциальной энергией на вершине барьера и является энергией активации, то есть той энергией, которой должны обладать молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечные продукты. Представленная на рис.18 диаграмма представляет собой хорошо известную «седловую» поверхность (имеет форму седла).

Если «разрезать» потенциальную диаграмму вдоль пути реакции и посмотреть на «разрез» в плоской проекции то мы получим хорошо известную картинку (рис 19). Отметим при этом, что термин «координата реакции» приобретает вполне конкретный смысл.

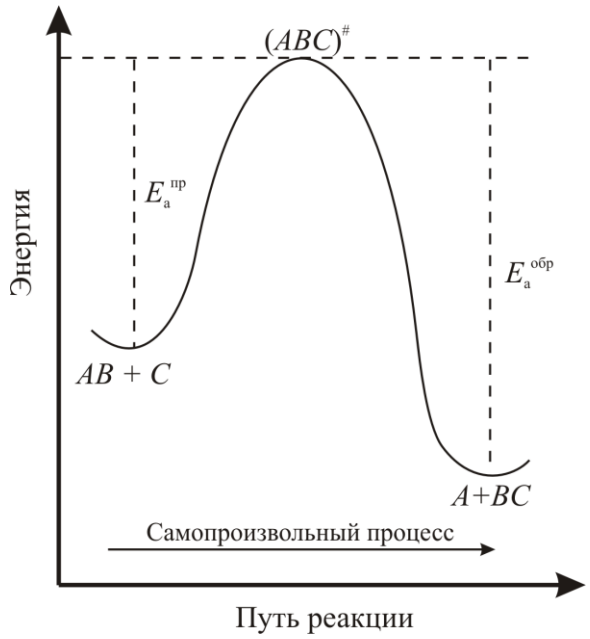


Рисунок 19 – Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции

Разница между средней энергией активированного комплекса и средней энергией исходных молекул равняется средней энергии активации прямой реакции. Разница между средней энергией активированного комплекса и средней энергией молекул продуктов реакции соответствует средней энергии активации обратной реакции.

А теперь, вслед за авторами теории, получим выражение для константы скорости реакции ($k_{ск}$):

Чтобы получить значение скорости реакции (при V=const), нам необходимо знать концентрацию частиц, которые превращаются в продукты реакции, и время, в течение которого этот процесс происходит.

В рамках модели активированного комплекса концентрация частиц, которые превращаются в продукты реакции, − это число концентрация активированных комплексов. Что касается времени превращения, то предполагается, что оно

совершается за время жизни этого комплекса ($t_ж$). Другими словами, скорость реакции

$$W = \frac{C_{(A\cdots B\cdots C)^*}}{t_ж}. \qquad (1.65)$$

Особенностью активированного комплекса является то обстоятельство, что он «живет» в течение движения атома *B* от *A* к *C*, т.е. в течение одного колебания. Это значит, что время жизни активированного комплекса и период колебания атома *B* − это одна и та же величина. Или

$$t_ж = t_{кол} = 1/\nu^*_{кол}$$

и

$$W = C_{(A\cdots B\cdots C)^*} \cdot \nu^*_{кол}. \qquad (1.66)$$

С другой стороны, в соответствии с основным постулатом формальной кинетики мы можем записать кинетическое уравнение реакции

$$W = k_{ск} \cdot C_{A-B} \cdot C_C. \qquad (1.67)$$

Поскольку речь идет об одной и той же скорости, получаем

$$C_{(A\cdots B\cdots C)^*} \cdot \nu^*_{кол} = k_{ск} \cdot C_{A-B} \cdot C_C.$$

или

$$k_{ск} = (C_{(A\cdots B\cdots C)^*} / C_{A-B} \cdot C_C)\ \nu^*_{кол}. \qquad (1.68)$$

Выражение в скобках соответствует выражению константы равновесия между активированными комплексами и исходными веществами

$$(C_{(A\cdots B\cdots C)^*} / C_{A-B} \cdot C_C) = K^*_{равн}$$

Сделав соответствующую замену, получим

$$k_{ск} = K^*_{равн}\ \nu^*_{кол},$$

здесь $K^*_{равн}$ − константа равновесия между активированными комплексами и исходными веществами.

Мы получили выражение для константы скорости реакции, но пока оно не имеет ничего общего, даже качественно, с эмпирическим уравнением, которое отражает экспериментальную зависимость константы скорости реакции от температуры.

Из статистической термодинамики известно, что

$$K^*_{равн} = \frac{Q_{(A\cdots B\cdots C)^*}}{Q_{AB} \cdot Q_C} \cdot e^{\frac{-\Delta U_0}{RT}}, \qquad (1.69)$$

здесь:

$K^*_{равн}$ − константа равновесия между активированными комплексами и исходными веществами; $Q_{(A\cdots B\cdots C)^*}$, Q_{AB}, Q_C − статистические суммы по состояниям активированного комплекса и исходных веществ соответственно; ΔU_0 − изменение внутренней энергии , сопровождающее образование активированного комплекса из исходных веществ при абсолютном нуле и отождествляемое с энергией активации при той же температуре.

Принимая во внимание, что статистическая сумма по всем степеням свободы может быть выражена как произведение статистических сумм по отдельным

степеням свободы, выделим из статистической суммы по состояниям активированного комплекса одну колебательную степень свободы, связанную с колебанием атома *B* между атомами *A* и *C*, приводящем к превращению веществ, и учтем связанную с ней статистическую сумму отдельно:

$$\frac{Q_{(A\cdots B\cdots C)^*}}{Q_{AB}\cdot Q_C}=\frac{Q_{(A\cdots B\cdots C)^\#}\cdot Q^*_{\text{кол}}}{Q_{AB}\cdot Q_C}.$$

Получим далее

$$K^*_{\text{равн}}=K^\#_{\text{равн}}\cdot Q^*_{\text{кол}}, \tag{1.70}$$

где $K^\#_{\text{равн}}$ − константа равновесия между активированным комплексом, в котором отсутствует одна колебательная степень свободы и исходными веществами, и

$$k_{\text{ск}}=K^\#_{\text{равн}}\cdot Q^*_{\text{кол}}\cdot \nu^*_{\text{кол}}. \tag{1.71}$$

Статистическая сумма, связанная с колебательной степенью свободы, дается выражением

$$Q_{\text{кол}}=\frac{1}{1-e^{\frac{-h\nu_{\text{кол}}}{k_bT}}}, \tag{1.72}$$

где: h − постоянная Планка; $\nu_{\text{кол}}$ − частота колебания; k_b − константа Больцмана.

Вспомним, что $\nu_{\text{кол}}$ − частота того особого колебания, которое мы учитываем отдельно, которое приводит к превращению веществ и период которого определяет время жизни активированного комплекса.

Учитывая, что атом *B* в активированном комплексе одновременно принадлежит и атому *A* и атому *C*, прочность его связи с этими атомами мала, а значит частота колебания тоже мала, поэтому экспоненту в выражении (1.72) можно разложить в ряд по малой величине $\frac{h\nu_{\text{кол}}}{k_bT}$.

Выполнив разложение и сделав преобразования, получим

$$Q^*_{\text{кол}}=\frac{k_bT}{h\cdot\nu_{\text{кол}}}. \tag{1.73}$$

Учитывая (1.73), из (1.71) получим

$$k_{\text{ск}}=K^\#_{\text{равн}}\cdot Q^*_{\text{кол}}\cdot\nu^*_{\text{кол}}=K^\#_{\text{равн}}\cdot\frac{k_bT}{h\cdot\nu^*_{\text{кол}}}\cdot\nu^*_{\text{кол}}=\frac{k_bT}{h}\cdot K^\#_{\text{равн}}.$$

или

$$k_{\text{ск}}=\frac{k_bT}{h}\cdot K^\#_{\text{равн}}. \tag{1.74}$$

В своих рассуждениях мы предполагали, что все активированные комплексы превращаются в продукты реакции. Это, в действительности не совсем так. Поэтому мы обязаны учесть, что часть активированных комплексов «скатывается» с перевала в сторону исходных веществ. Для этого в формулу вводится коэффициент трансмиссии χ

$$k_{\text{ск}} = \chi \frac{k_b T}{h} \cdot K^{\#}_{\text{равн}}. \qquad (1.75)$$

Константа равновесия реакции при p = const связана с изобарным потенциалом соотношением $\Delta G^* = -RT\ln K^*$, где ΔG^* − изменение энергии Гиббса при переходе системы от исходных веществ к активированному комплексу, а так как согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, то уравнение (1.75) можно представить в ином виде, если учесть связь константы равновесия ($K^{\#}_{\text{равн}}$) с изменениями внутренней энергии ($\Delta U^{\#}$) и энтропии ($\Delta S^{\#}$) при образовании активированного комплекса

$$K^{\#}_{\text{равн}} = e^{\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}} = e^{\frac{\Delta U^{\#} - T\Delta S^{\#}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta U^{\#}}{RT}} \qquad (1.76)$$

и

$$k_{ск} = \chi \frac{k_b T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta U^{\#}}{RT}}, \qquad (1.76а)$$

или

$$k_{ск} = B \cdot e^{\frac{-\Delta U^{\#}}{RT}}, \qquad (1.77)$$

где $B = \chi \frac{k_b T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}$.

Сравним уравнение (1.77) с эмпирическим уравнением Аррениуса

$$k_{\text{ск}} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}. \qquad (1.78)$$

Во-первых, они качественно идентичны. Это обстоятельство означает, что полученное на основании модели активированного комплекса уравнение правильно отражает реальное взаимодействие молекул.

Во-вторых, становится понятным физический смысл стерического множителя, вводимого в теории активных столкновений в предэкспоненту чисто эмпирически. Он отражает изменение энтропии при образовании активированного комплекса.

Величина $\Delta S^{\#}$ может быть как отрицательной, так и положительной в зависимости от строения активированного комплекса и исходных молекул и, соответственно, взаимного соотношения степеней свободы.

Наконец, логарифмируя и дифференцируя уравнения (1.77) и (1.78), получаем связь между $\Delta U^{\#}$ и E_a

$$E_a = \Delta U^{\#} + RT.$$

Если учесть порядки величин E_a и RT, можно с точностью порядка 1–2 % принять, что

$$E_a \approx \Delta U^{\#},$$

т.е. энергия активации эквивалентна изменению внутренней энергии при образовании активированного комплекса

Теория абсолютных скоростей реакций описывает элементарный акт химического взаимодействия более детально и впервые указала принципиально

возможный путь теоретического расчета констант скорости реакций только на основе элементарных свойств реагирующих веществ. (данные об их геометрической конфигурации, размерах, силовых постоянных). Поэтому она дает результаты, более близкие к экспериментальным. Однако, для ее применения необходимо предварительное знание строения активированного комплекса, что часто сопряжено с трудоемкими сложными расчетами или даже оказывается не возможным.

1.8. Цепные и фотохимические реакции

1.8.1. Цепные реакции

Цепными называются реакции, протекающие с участием химически активных частиц (свободных радикалов и атомов) и состоящие из большого количества повторяющихся стадий. Свободным радикалом называется нестойкая частица, образовавшаяся из молекулы в результате разрыва одной или нескольких связей. Характерной особенностью свободных радикалов является наличие неспаренных электронов, что обуславливает их высокую активность.

По цепному механизму протекает ряд важных химических реакций: горение топлива, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (крекинг), полимеризация и др.

Для цепных реакций наблюдается ряд закономерностей, не характерных для простых реакций. Например, для цепных реакций характерна зависимость скорости от размеров, формы и материала реакционного сосуда, от ничтожных добавок посторонних веществ; наблюдается резкое увеличение скорости для определенного интервала давлений и др.

Участие радикалов и иных активных частиц в цепных реакциях доказано различными методами физико-химических исследований. Такие частицы вследствие своей валентной ненасыщенности и высокой химической активности существуют лишь очень недолго, они легко вступают во взаимодействие с обычными, устойчивыми молекулами и переводят их в активное состояние. Эти молекулы, в свою очередь, испытывают дальнейшие превращения, в результате которых вновь возникают активные частицы. Первичная реакция, начатая одной активной частицей, может затем вызвать целую цепь дальнейших стадий. Раз начавшаяся цепная реакция продолжается до тех пор, пока не прореагирует все вещество или пока активные частицы по каким-либо причинам не исчезнут.

Цепные реакции бывают неразветвленными и разветвленными. Типичным примером неразветвленной цепной реакции может служить взаимодействие хлора с водородом, инициированное действием кванта света. $h\nu$. Можно выделить три стадии цепного процесса:

1. **Зарождение цепи** − образование активной частицы. Если, хотя бы очень кратковременно, подвергнуть смесь Cl_2 и H_2 интенсивному освещению, то происходит быстрое образование хлористого водорода. Объяснение особенностей кинетики этой реакции состоит в следующем. Сначала фотон поглощается молекулой хлора, связь Cl − Cl разрывается и образуются свободные атомы хлора:

$$\overset{k_1}{Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl\cdot}$$

2. **Продолжение (развитие) цепи** − чередование процессов взаимодействия радикалов с молекулами, в результате чего образуются продукты и новые радикалы. Длиной цепи называется количество молекул исходного вещества, прореагировавших в результате образования одной первичной активной частицы. Число повторяющихся элементарных реакций продолжения цепи на один зародившейся активный центр может достигать десятков и сотен тысяч.

$$\overset{k_2}{Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot}$$

$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$$

3. **Обрыв цепи** − исчезновение свободных атомов или радикалов.

$$\overset{k_3}{Cl\cdot + \text{стенка} \rightarrow 1/2\ Cl_2}$$

$$Cl\cdot + Cl\cdot + M \rightarrow Cl_2 + M$$

$$H\cdot + H\cdot + M \rightarrow H_2 + M$$

Активные частицы могут образоваться под воздействием света, вследствие термической диссоциации, электрического разряда, поглощения рентгеновского излучения. Известны каталитические способы регенерации активных частиц.

Реакции обрыва цепи зависят от ряда факторов. Дело в том, что образовавшаяся после такого столкновения молекула обладает повышенной энергией и может опять распасться на активные частицы. Чтобы этого не произошло, избыток энергии должен быть передан третьей частице, роль которой играет молекула примеси или стенка сосуда, в котором находятся реагирующие вещества. По этой причине скорость протекания цепных реакций сильно зависит от объема и формы сосуда, в котором находятся реагирующие вещества, а также весьма чувствительна к различного рода примесям.

От формы сосуда, а точнее от величины удельной поверхности – отношения площади поверхности к объему сосуда, - зависит скорость обрыва цепей. Увеличение удельной поверхности сосуда повышает вероятность гибели радикала путем столкновения со стенкой. Эти эффекты особенно проявляются при невысоких давлениях, когда радикалы сравнительно легко диффундируют к стенкам сосуда.

Скорость цепной реакции может быть значительно увеличена воздействием малых добавок веществ, способных образовывать свободные радикалы и увеличивать скорость зарождения цепей. Так, рассмотренная нами реакция взаимодействия хлора с водородом при невысоких температурах в темноте не идет. Однако при незначительном количестве паров натрия реакция протекает бурно вследствие образования радикалов хлора:

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl\cdot\ .$$

С другой стороны, добавление некоторых специальных веществ, называемых ингибиторами, приводит к обрыву цепей и резкому снижению скорости реакции, Например, окисление пищевых продуктов под влиянием света

предотвращают так называемыми антиоксидантами, в качестве которых используют замещенные фенола и ароматические амины.

В некоторых цепных реакциях число активных частиц в элементарном звене увеличивается, такие реакции называются реакциями с разветвленными цепями. В ходе разветвленных цепей при взаимодействии одного из активных центров возникает более чем один (чаще – три) новый центр, то есть происходит размножение цепей. Примером может служить окисление водорода, При зарождении цепи образуются радикалы H·. Дальнейшая цепь реакций выглядит следующим образом:

$$H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + O\cdot ;$$
$$O\cdot + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot ;$$
$$OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot .$$

Таким образом, на каждый исходный радикал H· получается два радикала H · и один радикал OH.

Весьма своеобразна зависимость скорости разветвленных цепных реакций от давления (рис. 20). С повышением давления первоначально почти совсем не идущая реакция может принять взрывной характер, но при еще больших давлениях опять прекратиться.

Это объясняется тем, что при малых давлениях столкновения между частицами газа настолько редки, что активные частицы свободно достигают стенки сосуда и дезактивируются на ней. Таким образом, они не успевают принять участие в реакциях развития цепи. С другой стороны, при слишком высоких давлениях часто происходят тройные столкновения в объеме газа, также приводящие к прекращению реакции. И лишь в некотором промежуточном интервале давлений обрыв цепей как на стенках сосуда, так и в объеме смеси не слишком велики; в реакцию вовлекается большое количество молекул реагента, и она протекает с большой скоростью. Давления, в интервале которых происходит резкое увеличение скорости цепной реакции, называется **верхним и нижним пределами самовоспламенения.** Ввиду того, что при малых давлениях решающее значение имеют обрывы на стенках, нижний предел воспламенения заметно зависит от материала, размеров и формы реакционного сосуда, но мало меняется с температурой. Верхний предел воспламенения мало зависит от формы сосуда и сильно от температуры и наличия примесей. Так как первый предел воспламенения (P_1) сильно зависит от удельной поверхности сосуда, то добавление стеклянных шариков увеличивает предельное значение давления, добавление же инертного газа уменьшает предельное давление, так как замедляет диффузию радикалов к стенкам. Существование второго предела воспламенения (P_2) связано с тем, что при достаточно больших давлениях скорость дезактивации радикалов вследствие тройных соударений

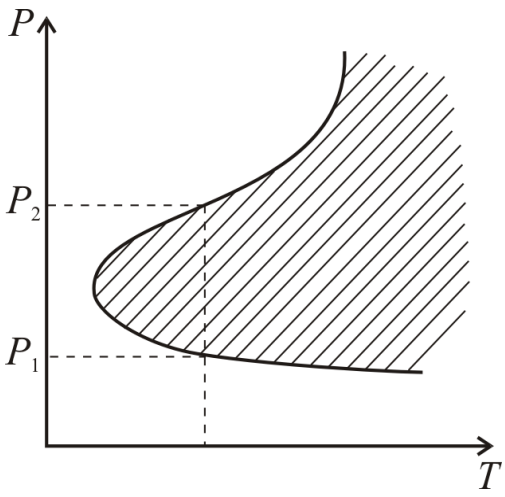


Рисунок 20 – Полуостров воспламенения

становится большей, чем скорость разветвления цепей, то есть обрыв цепей происходит уже не на стенках, а в объеме. Для замедления слишком энергичного развития цепей, приводящего к детонации в двигателях внутреннего сгорания, в бензин вводят ингибитор – тетраэтилсвинец, который реагирует с радикалами и вызывает обрыв цепи.

1.8.2. Фотохимические реакции

Фотохимическими реакциями называются реакции, протекающие под воздействием света. В отличие от так называемых термических реакций, в которых энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, обеспечивается за счет кинетической энергии наиболее быстро движущихся молекул, в случае фотохимических реакций дополнительная энергия приносится излучением.

Механизмы фотохимических реакций разнообразны, несмотря на это, во всех случаях можно выделить **первичные процессы**, непосредственно вызываемые действием света, и **вторичные реакции,** не требующие освещения для своего протекания и называемые поэтому **темновыми.**

Примерами фотохимических реакций могут служить фотосинтез углеводов, выцветание красок, реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, реакция образования озона в верхних слоях атмосферы и др.

К первичным процессам относятся следующие.

1. Возбуждение молекул или атомов, в результате чего образуются менее устойчивые частицы, способные к дальнейшим превращениям. Такая реакция запишется в виде уравнения

$$AB + h\nu \leftrightarrow AB^*,$$

где $h\nu$ − световой квант, а AB^* – возбужденная молекула.

2. Диссоциация молекул на атомы и радикалы (фотолиз):

$$AB + h\nu = A + B$$

3. Ионизация молекул или атомов с выделением электрона (фотоэффект):

$$M + h\nu = M^+ + e.$$

Активные частицы, образовавшиеся в первичных процессах, могут вступить в химическое взаимодействие с обычными молекулами. Они, очевидно, могут и дезактивироваться, отдавая избыточную энергию путем излучения или превращения ее в теплоту. Активная частица может передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступать в химическую реакцию. Примером такого процесса является диссоциация молекулярного водорода в присутствии паров ртути:

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^* ; \quad Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + 2H\cdot$$

В соответствии с законом, установленным Гротгусом и Дрепером, химически активным является лишь то излучение, которое поглощается реакционной смесью (I закон фотохимии).

Количество поглощаемой системой световой энергии может быть определено по закону Ламберта−Бера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon n l}, \tag{1.79}$$

где I_0 и I – интенсивности света до и после поглощения; ε – молярный коэффициент поглощения; n – число поглощающих свет молекул в единице объема. Исходя из (1.79) количество поглощенной энергии Q слоем раствора длиной l с поперечным сечением 1см^2 за единицу времени будет равно:

$$Q = I_0 - I = I_0\left(1 - e^{-\varepsilon n l}\right). \tag{1.80}$$

Скорость реакции пропорциональна Q:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k' I_0\left(1 - e^{-\varepsilon c l}\right), \tag{1.81}$$

где k' – коэффициент пропорциональности.

При $\varepsilon c l \gg 1$ выражение (1.81) преобразуется к виду

$$-\frac{dc}{d\tau} = k' I_0,$$

то есть реакция протекает по нулевому порядку.

При $\varepsilon c l = 1$, $e^{-\varepsilon c l} \approx 1 - \varepsilon c l$, получаем

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc,$$

и реакция протекает по уравнению первого порядка с константой скорости

$$k = k' \cdot \varepsilon \cdot l \cdot I_0.$$

Из уравнения (1.79) видно, что скорость фотохимической реакции пропорциональна интенсивности света, действующего на вещество, растет с ростом концентрации вещества и длиной l пути луча в растворе.

Согласно второму закону фотохимии, установленному Энштейном: **каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.**

Данная эквивалентность справедлива лишь для первичных реакций. Количество молекул, участвующих в фотохимической реакции, может сильно отличаться от числа поглощенных фотонов. Величину γ, равную отношению числа n_p прореагировавших молекул к числу n_ϕ поглощенных фотонов, называют **квантовым выходом**

$$\gamma = n_p / n_\phi.$$

По закону фотохимической эквивалентности квантовый выход для первичных реакций должен быть равен единице. Отличие величины γ от единицы не означает отклонения от закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна, а связано с вторичными процессами. Если γ<1, значительная часть активных молекул успевает дезактивироваться. К этой группе реакций относятся многие реакции в растворах, здесь одной из причин понижения квантового выхода является рекомбинация активных частиц. Молекулы растворителя облегчают процесс дезактивации, играя роль третьих частиц, уносящих избыточную энергию. Если γ >1, то вторичные процессы идут по цепному механизму.

Фотохимические реакции отличаются слабой зависимостью скорости от температуры. Это объясняется тем, что за счет поглощения света в первичных реакциях приобретается настолько большая энергия, что повышение температуры может изменить ее лишь незначительно.

1.9. Скорость гетерогенных реакций

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной. Примером могут служить реакции, идущие на поверхности твердых катализаторов, реакции горения твердого и жидкого топлива, реакции растворения твердых веществ. Скорость гетерогенных реакций зависит от размеров и состояния поверхности раздела фаз. Отличительной кинетической особенностью гетерогенных процессов является их многостадийность. Кроме основного процесса, протекающего на поверхности раздела фаз, обязательны стадии подвода к этой поверхности исходных веществ и отвода от нее продуктов реакции. Ввиду того, что эти стадии протекают последовательно, скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной стадией. Если определяющей стадией является химическая реакция на поверхности раздела фаз, то гетерогенный процесс описывается законами химической кинетики и, следовательно, протекает в кинетической области. Если, как это чаще бывает, наиболее медленно совершается подвод и отвод соответствующих веществ, то гетерогенный процесс описывается законами диффузии, то есть он протекает в диффузионной области. Диффузией называется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций, возникающий под влиянием градиента концентраций раствора.

Диффузия имеет большое значение в гетерогенных процессах, поскольку за счет ее происходит изменение концентрации в поверхностном слое, влияющее на кинетику процесса. Диффузия описывается законами Фика, согласно I закону количество dn вещества, продиффундировавшего через поверхность S в направлении от большей концентрации к меньшей, пропорционально времени $d\tau$ и градиенту концентрации dc/dx:

$$dn = - D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot d\tau. \qquad (1.82)$$

При этом следует отметить, что процесс выравнивания концентрации вещества осуществляется не по всему объему раствора, а в тонком приграничном слое, называемом диффузионным слоем. Количество вещества dn всегда положительно, а поскольку градиент концентрации отрицателен, то в правой части равенства стоит знак «минус». Коэффициент D называется коэффициентом диффузии и характеризует количество вещества, продиффундировавшего через единичное сечение при единичном градиенте концентрации в единицу времени. Он зависит от природы диффундирующего вещества и среды, степени измельченности и температуры.

Размерность коэффициента диффузии [м^2/с]

$$D = \frac{dn \cdot dx}{S \cdot dc \cdot d\tau} \quad .$$

Характер зависимости D от температуры приближенно описывается уравнением $D = Be^{-E/RT}$, аналогичным уравнению Аррениуса. Однако величина энергии активации диффузионного процесса E_D обычно не превышает 5−20 кДж/моль, т.е. она значительно меньше энергии активации большинства

химических реакций из-за чего температура намного слабее влияет на скорость диффузионных процессов, чем химических. Температурный коэффициент диффузии (β), показывающий во сколько раз коэффициент диффузии возрастет при повышении температуры на 10 градусов, колеблется в пределах 1,1–1,5 (в сравнении с температурным коэффициентом химической реакции γ = 2 –4). Так как гетерогенные процессы сложные, а в многостадийных реакциях скорость реакции определяется самой медленной стадией, то с изменением температуры гетерогенная химическая реакция перейти из «кинетической» области в «диффузионную».

На основании уравнения (1.82) скорость диффузии можно записать следующим образом:

$$W_{\partial} = \frac{dn}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dt}. \qquad (1.83)$$

Допустим, что на границе раздела фаз концентрация реагирующего вещества равна $C_{\text{нас.}}$, а на некотором расстоянии δ (толщина диффузионного слоя) – C, тогда

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{\left(C_{\text{нас}} - C\right)}{\delta} \qquad (1.84)$$

и

$$dn = DS\frac{\left(C_{нас} - C\right)}{\delta} d\tau \qquad (1.85)$$

Таким образом, скорость диффузии кинетически подчиняется уравнению первого порядка относительно концентрации в объеме раствора (C), что подтверждается опытными данными.

Из уравнения (1.85) видно, что скорость диффузии зависит не только от градиента концентрации, но и от коэффициента диффузии, площади поверхности раздела фаз, а также от толщины диффузионного слоя (δ).

Рассмотрим стационарную гетерогенную реакцию первого порядка. Предположим, что в суммарном процессе можно выделить лишь две последовательные стадии: собственно химическую реакцию и процесс диффузии, которым обеспечивается необходимый транспорт реагентов к поверхности (для простоты считаем, что отвод продуктов реакции происходит очень быстро и его можно не учитывать). Вследствие стационарности процесса не происходит накопление исходных веществ или продуктов реакции, поэтому скорости обеих стадий должны быть одинаковы, следовательно, $kC = \beta\,(C_{нас.} - C)$. Найдем отсюда концентрацию C вещества на поверхности раздела фаз и вставим в уравнение скорости реакции первого порядка:

$$W = \frac{\beta C_{нас}}{k + \beta}$$

или

$$W = \frac{C_{нас}}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}}. \qquad (1.86)$$

Дроби, стоящие в знаменателе уравнения (1.86), можно назвать соответственно диффузионным (1/β) и химическим (1/k) сопротивлением.

В одном из предельных случаев, когда k ? β, скорость реакции равна $\beta C_{\text{нас.}}$ и определяется величиной β, характеризующей диффузию. Процесс протекает в диффузионной области. В другом случае β? k и $W = kC_{\text{нас.}}$ Следовательно, суммарный процесс определяется химической стадией и протекает в кинетической области. В остальных случаях скорость суммарного процесса зависит от скоростей обеих стадий.

А.Н. Щукаревым была экспериментально установлена следующая формула скорости растворения твердого тела в жидкости:

$$W = kS\,(c_{\text{нас.}} - c),$$

где S – величина поверхности соприкосновения твердого тела с жидкостью; c – концентрация растворяющегося вещества в глубине жидкости; $c_{\text{нас}}$ – концентрация насыщенного раствора; k – некоторый коэффициент, зависящий от температуры, природы тел и условий растворения.

2. КАТАЛИЗ

2.1. Основные понятия катализа

Катализом называется изменение скорости реакции под действием веществ, которые, участвуя в химическом процессе, к концу его остаются химически неизменными, Такие вещества называются катализаторами.

Различают два типа каталитических процессов: гомогенный катализ (катализатор и реакционная смесь находятся в одной фазе) и гетерогенный катализ (катализатор находится в виде самостоятельной фазы, и реакция протекает на поверхности этой фазы).

Общим для каталитических процессов является то, что катализаторы не изменяют положения равновесия, а лишь ускоряют или замедляют достижение его, то есть катализаторы не влияют на величину константы равновесия $K = \kappa_1 / \kappa_2$. Под действием катализатора изменяется скорость реакции в результате изменения (уменьшения при положительном катализе) энергии активации, при этом одинаково меняется скорость как прямой, так и обратной реакции, а само отношение констант скоростей реакций, а значит и константа равновесия, остается постоянным.

2.1.1. Гомогенный катализ

В гомогенных каталитических реакциях скорость пропорциональна концентрации катализатора. Само количество катализатора обычно невелико, Так, для заметного ускорения окисления Na_2SO_3 в водном растворе достаточно добавления ничтожных количеств $CuSO_4$ (до концентрации порядка 10^{-12} М).

Механизм действия катализатора обычно заключается в образовании промежуточных соединений с одним из участвующих в реакции веществ, Далее это промежуточное соединение реагирует с образованием конечных продуктов и

свободного катализатора. Если энергия активации каждой из стадий меньше энергии активации реакции, идущей без катализатора, то процесс ускоряется (см. рис. 21).

Во многих случаях гомогенный катализ в растворах вызывается ионами гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^-. К таким реакциям относятся инверсия тростникового сахара, омыление сложных эфиров, гидролитическое разложение амидов и др.

Во всех случаях действие катализатора обусловлено образованием активных промежуточных молекул, которые вступают в энергетически выгодные реакции, приводящие к превращению исходных веществ в продукты реакции и к регенерации молекул катализатора. Наиболее простой механизм катализа кислотами состоит в следующем. Протон является сильным акцептором электронной пары, поэтому, присоединившись к молекуле реагирующего вещества, он вызывает внутримолекулярное превращение, направленное в сторону перераспределения и разрыхления химических связей. Далее «протонированная» промежуточная форма вещества распадается, давая продукты реакции. При этом регенерируется молекула катализатора.

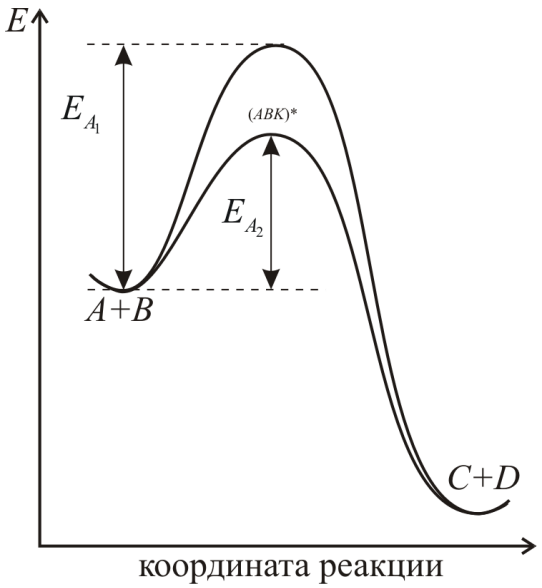


Рисунок. 21 – Энергетический профиль некатализируемой (I) и катализируемой (II) реакций с энергией активации $E_{A(I)}$ и $E_{A(II)}$.

Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию, идущую в отсутствие катализатора по схеме:

$$A + B \rightarrow AB^* \rightarrow \text{продукты},$$

где AB^* – активированный комплекс.

В присутствии катализатора K, который принимает участие в образовании активного комплекса, первая стадия − образование промежуточного соединения, идет по схеме:

$$A + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} AK^*.$$

Следуя теории активированного комплекса, считаем, что между исходными веществами и активным комплексом устанавливается равновесие. Скорость процесса в целом определяется скоростью распада активного комплекса в направлении образования продуктов реакции и регенерации катализатора k_3

$$AK^* + B \rightarrow K + \text{продукты}.$$

Так как считается, что промежуточное соединение находится в равновесии с исходными веществами, то $W_1 = W_2$. Отсюда получим:

$$k_1 \cdot [A]\left\{[K] - [AK^*]\right\} = k_2[AK^*] \tag{1.87}$$

где $\{[K] - [AK^*]\}$ − количество катализатора, находящегося в свободном состоянии.

Из уравнения (1.80) находим концентрацию активного комплекса:

$$[AK^*] = \frac{k_1[A][K]}{k_1[A] + k_2}. \tag{1.88}$$

Следовательно, скорость процесса в целом описывается уравнением:

$$W = k_3[AK^*][B] = \frac{k_1 k_3[A][B][K]}{k_1[A] + k_2}. \tag{1.89}$$

В частных случаях уравнение (1.89) может иметь более простую форму. Так, если равновесие между исходными веществами и активным комплексом сдвинуто в сторону активного комплекса, то есть $k_1 >> k_2$, то и $k_1 [A] >> k_2$. Тогда из уравнения (1.89) получим:

$$W = k_3[B][K] \tag{1.90}$$

Если же равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ, $k_2 >> k_1[A]$, то уравнение (1.89) примет вид:

$$W = k_3 \frac{k_1}{k_2}[A][B][K] \tag{1.91}$$

В обоих случаях скорость процесса прямо пропорциональна концентрации катализатора.

2.1.2. Гетерогенный катализ

В гетерогенном катализе наиболее часто катализатор представляет собой твердое вещество, а участники реакции являются газами или жидкостями. Во всех процессах гетерогенного катализа реакция протекает на самой поверхности катализатора. Это значит, что величина и свойства поверхности, химический состав поверхностного слоя, структура и состояние его должны иметь существенное значение для активности катализатора.

Важным свойством катализатора является его избирательность. Это означает, что для одних и тех же исходных веществ различные катализаторы способны вызывать разные процессы, приводящие к образованию различных конечных продуктов. Так, из смеси окиси углерода с водородом, в зависимости от катализатора и условий проведения опыта, могут образовываться различные продукты. Если реакция проводится над металлическим никелем при 240−260° С, то получается метан. На меди под повышенным давлением синтезируется метиловый спирт, на металлическом кобальте получается смесь высших олефинов

и парафинов, а на металлическом рутении при повышенном давлении образуются твердые парафины с молекулярным весом порядка нескольких тысяч.

Некоторые вещества, взятые в ничтожном количестве, способны понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества называются каталитическими ядами, а само явление называется отравлением катализатора. Отравление катализатора в большинстве случаев происходит в результате адсорбции яда на поверхности и блокировки активных центров поверхности. Типичными каталитическими ядами являются соединения серы, синильная кислота, ртуть и ее соединения, соединения фосфора, мышьяка и др.

Часто при добавлении к катализатору малых количеств вещества, которое само по себе не обладает каталитическими свойствами для данного процесса, активность катализатора увеличивается. Такие вещества называются промоторами. Их действие, вероятно, связано с образованием на поверхности новых активных центров. В качестве промоторов используются металлы, оксиды металлов, соли.

По представлениям Тейлора активность катализатора обеспечивается выступами и ребрами отдельных мельчайших кристаллов, имеющимися на всякой реальной поверхности твердого тела. Атомы, находящиеся на таких выступах, слабее связаны с другими атомами катализатора, обладают ненасыщенными валентностями и повышенной реакционной способностью. Поэтому выгоднее получать катализатор в условиях, способствующих образованию шероховатой и пористой поверхностью. С другой стороны (Рогинский) реакционная способность катализатора зависит от его термодинамической неустойчивости. Катализаторы, полученные в неравновесных условиях, более активны. На практике применяются так называемые адсорбционные катализаторы, приготовленные путем нанесения катализатора на специальный пористый носитель из неактивного материала (асбест, уголь, пемза, силикагель и др.).

Самопроизвольную потерю активности катализатора с течением времени – **старение** – можно объяснить постепенным переходом в более устойчивое состояние.

В гетерогенно-каталитических реакция, как и в других гетерогенных процессах, можно выделить ряд стадий. Наиболее обычными стадиями являются диффузия, обеспечивающая подвод исходных веществ к поверхности катализатора, адсорбция их на поверхности, взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов реакции, десорбция продуктов и, наконец, отвод продуктов реакции от поверхности катализатора в глубину соответствующей фазы с помощью диффузии.

Роль адсорбции особенно велика в каталитических процессах. **Адсорбция – самопроизвольный процесс поглощения части какого-либо вещества поверхностью другого вещества, приводящий к повышению концентрации вещества на поверхности раздела фаз по сравнению с концентрацией этого же вещества внутри объема данной фазы**. Действие катализатора связано с адсорбцией реагирующих веществ на поверхности катализатора, в результате чего образуются нестойкие промежуточные соединения, либо «разрыхляются» связи в

адсорбированной молекуле. Адсорбированные молекулы далее вступают в реакцию, которая характеризуется меньшей величиной энергии активации.

Одним из главных вопросов любой теории гетерогенного катализа является вопрос о модели активного центра на поверхности катализатора. мультиплетная теория, предложенная Баландиным, исходит из **принципа структурного соответствия** между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением молекул реагирующего вещества. Таким образом, теория рассматривает не просто взаимодействие молекул в целом с поверхностью катализатора, а взаимодействие отдельных атомов или атомных групп в молекуле реагирующего вещества (так называемых индексных групп) с определенными геометрически правильными группировками атомов или ионов поверхностного слоя катализатора. Согласно этой теории активными центрами на поверхности катализатора являются **мультиплеты**. Мультиплеты – это небольшие, состоящие из нескольких атомов или ионов (2, 3, 4, 6), участки кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную конфигурацию, зависящую от строения всей кристаллической решетки катализатора. Адсорбированная молекула «садится» на такой мультиплет так, что разные ее индексные группы связываются с разными атомами мультиплета. При этом связи между атомами адсорбированных молекул склонны разрываться, если атомы индексной группы адсорбированы на разных атомах мультиплета, и, наоборот, они склонны замыкаться, если атомы адсорбированы на одном и том же атоме мультиплета. Только в том случае, когда расстояния между атомами катализатора соответствуют расстояниям между индексными атомами реагирующих молекул (ситуация ключ − замок), может произойти адсорбция нужных атомов и требуемое перераспределение связей. При этом в ходе реакции образуется **мультиплетный** комплекс, состоящий из атомов катализатора, входящих в мультиплет, и индексных атомов реагирующих веществ. Опыт показал, что реакции гидрирования и дегидрирования шестичленных циклических углеводородов C_6H_6 и C_6H_{12} каталитически ускоряются металлами, имеющими гексагональную и гранецентрированную решетки с межатомными расстояниями, лежащими в пределах $(2{,}5 – 2{,}8) \cdot 10^{-10}$ м. Все металлы, кроме меди, имеющие такие параметры, проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования и дегидрирования ароматических соединений.

Другим положением мультиплетной теории является **принцип энергетического соответствия**, согласно которому энергия связи индексных атомов с атомами мультиплета должна соответствовать наименьшей энергии активации реакции. Увеличение сродства исходных веществ к катализатору облегчает образование мультиплетного комплекса, но затрудняет его разрушение. Наибольшая активность катализатора достигается при определенной энергии этого комплекса, когда скорость его образования и распада будут близки друг другу.

Все вышеизложенное изобразим схематически на примере процесса, протекающего на катализаторе (рис. 22)

$$AB + CD \rightarrow \begin{matrix} A \ldots .C \\ \vdots \quad\ \vdots \\ B \cdots\cdots D \end{matrix} \rightarrow AC + BD$$

мультиплетный комплекс

На рис.22 кривая 3 отражает ситуацию, когда мультиплет образует ся с трудом, но легко распадается; кривая 2 появляется, когда мультиплет легко образуется, но распадается с трудом. Энергетический уровень мультиплетного комплекса должен быть расположен приблизительно посредине между энергетическими уровнями исходных молекул и продуктов реакции ($\Delta H_1 \approx \Delta H_2$).

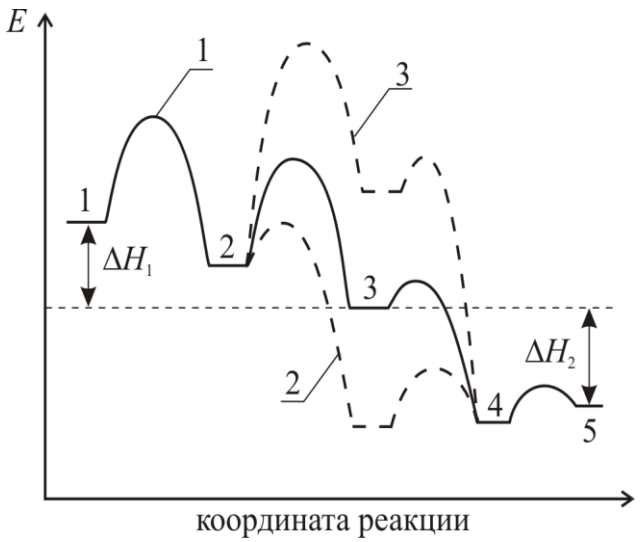


Рисунок 22 – Кривая потенциальной энергии вдоль координаты реакции. ΔH_1 – теплота образования мультиплетного комплекса, ΔH_2 – теплота распада мультиплетного комплекса; 1 – исходные вещества; 2 – адсорбированные исходные вещества; 3 – мультиплетный комплекс; 4 – адсорбированные продуты; 5 – десорбированные продукты

Список литературы

1. А.Г. Стромберг. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1988. − 496с.
2. Курс физической химии / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 776с.
3. Физическая химия : учеб. пособие / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др.; под ред. К.С. Краснова – М.: Высш. шк., 1982. – 687с.
4. Физическая химия / И.А. Кузнецов. М.: Изд-во. Моск. ун-та, 1986.
5. Курс физической химии / под редакцией Я.И. Герасимова, – М.: Химия, 1964.
6. Андропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.:Высш. шк., 1984. – 519 с.
7. И.В. Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991.
8. Краткий справ очник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.