

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КИНЕТИКА

Учебник



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КИНЕТИКА

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия»,
04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2024

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
Э45

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,
кандидат химических наук *Е. С. Буянова*,
И. Ю. Плотникова (ответственный секретарь серии)

А в т о р ы:
Т. В. Аксенова, Н. Е. Волкова, Е. А. Киселев, В. А. Черепанов

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й
В. А. Черепанова

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра химической термодинамики и кинетики
Санкт-Петербургского государственного университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *А. М. Тойкка*);
О. В. Андреев, доктор химических наук, профессор,
почетный работник науки и высоких технологий Российской Федерации
(Тюменский государственный университет)

Электрохимия и кинетика : учебник / Т. В. Аксенова, Н. Е. Волкова,
Э45 Е. А. Киселев, В. А. Черепанов ; под общей редакцией В. А. Черепанова ;
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Ураль-
ский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2024. –
324 с. : ил. – (Учебник УрФУ). – Библиогр.: с. 322. – 40 экз. – ISBN 978-5-7996-
3812-2. – Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3812-2

В учебнике изложены основные разделы современной электрохимии и кинетики: равновесия в растворах электролитов, явления переноса массы и заряда в электролитических средах, электрохимическое равновесие в системах «электрод – электролит». Рассмотрены особенности формальной кинетики простых и сложных реакций, а также кинетики цепных, фотохимических, гетерогенных, каталитических и электрохимических реакций.

Учебник предназначен для студентов УрФУ, изучающих дисциплину «Электрохимия и кинетика» в рамках модуля «Физическая химия», и также может быть использован при освоении углубленных курсов, связанных с явлениями переноса и электрохимическими процессами. Будет полезен студентам и аспирантам химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73

На обложке:
рисунок Е. А. Киселева

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	8
1. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	9
1.1. Классическая теория электролитической диссоциации	9
1.1.1. Теория электролитической диссоциации	9
1.1.2. Приложения теории электролитической диссоциации	12
1.1.3. Примеры расчетов химического равновесия в растворах электролитов	13
1.1.4. Недостатки классической теории электролитической диссоциации Аррениуса	20
1.2. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов	21
1.3. Расчет энергии и энтальпии кристаллической решетки ионного кристалла	23
1.3.1. Модельный метод Борна расчета энергии кристаллической решетки	23
1.3.2. Цикл Борна–Габера для расчета энтальпии кристаллической решетки	27
1.4. Явление сольватации ионов	28
1.4.1. Влияние электролита на состояние растворителя	28
1.4.2. Энергия и энтальпия сольватации	30
1.4.3. Теоретический расчет энергии и теплоты гидратации по методу непрерывной среды (метод Борна)	33
1.4.4. Развитие модельных методов расчета энергии и теплоты гидратации	38
1.4.5. Реальная и химическая энергии сольватации	41
1.4.6. Энтропия сольватации и числа сольватации ионов	43
1.5. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов	46
1.5.1. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов	46
1.5.2. Экспериментальное определение коэффициентов активности. Ионная сила растворов	52
1.6. Теория сильных электролитов Дебая–Хюккеля	56
1.6.1. Распределение ионов в растворе электролита и потенциал ионной атмосферы	56
1.6.2. Вклад межионных взаимодействий в свободную энергию системы	63
1.6.3. Итоговые уравнения для расчета коэффициентов активности ионов по теории Дебая–Хюккеля	64

1.6.4. Влияние сольватации на коэффициент активности	68
1.6.5. Применение теории Дебая–Хюккеля к слабым электролитам ...	71
1.6.6. Растворимость и теория Дебая–Хюккеля	72
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	73
2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ	75
2.1. Общие положения термодинамики переноса массы и энергии в сплошных средах	75
2.1.1. Теория Онзагера	76
2.1.2. Диффузия	78
2.1.3. Миграция	82
2.1.4. Перенос массы в растворах электролитов. Электрохимический потенциал	83
2.2. Электрическая проводимость растворов электролитов	85
2.2.1. Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность растворов электролитов	85
2.2.2. Измерение электропроводности растворов	90
2.2.3. Подвижность ионов. Законы Кольрауша	91
2.2.4. Законы электролиза Фарадея	94
2.2.5. Числа переноса и методы их определения	97
2.2.6. Предельная подвижность ионов	103
2.2.7. Зависимость подвижности и электропроводности от концентрации. Теория Дебая–Хюккеля–Онзагера	106
2.2.8. Зависимость чисел переноса от концентрации электролита	111
2.2.9. Аномальные подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах	112
2.3. Расплавы и твердые электролиты	115
2.3.1. Электропроводность расплавов	115
2.3.2. Ионная проводимость твердых веществ	117
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	124
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ	
«ЭЛЕКТРОД – ЭЛЕКТРОЛИТ». ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ	127
3.1. Общая характеристика электрохимических систем	127
3.1.1. Основы термодинамики электрохимических систем	129
3.1.2. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциала	131
3.2. Классификация электродов	134
3.2.1. Электроды первого рода	134
3.2.2. Электроды второго рода	136
3.2.3. Окислительно-восстановительные электроды	139
3.2.4. Газовые электроды	141

3.3. Классификация электрохимических цепей	142
3.3.1. Физические цепи	143
3.3.2. Химические цепи	145
3.3.3. Концентрационные цепи	147
3.4. Определение чисел переноса с использованием метода ЭДС	153
3.5. Термодинамика гальванического элемента	155
3.6. Использование метода ЭДС для определения коэффициентов активности	158
3.7. Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала ...	159
3.7.1. Скачки потенциала в электрохимических системах	159
3.7.2. Природа скачка потенциала на границе раздела фаз	167
3.7.3. Двойной электрический слой на границе раздела «электрод – электролит»	168
3.8. Примеры использования гальванических элементов для получения энергии	172
3.8.1. Электрохимические источники тока	172
3.8.2. Первичные источники тока	173
3.8.3. Вторичные источники тока (аккумуляторы)	180
3.8.4. Топливные элементы	184
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	189
4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	192
4.1. Кинетика простых односторонних реакций	192
4.1.1. Понятие скорости химической реакции	192
4.1.2. Кинетические уравнения простых односторонних реакций ...	195
4.1.3. Способы определения порядков реакций	204
4.2. Кинетика сложных реакций	210
4.2.1. Двусторонние (обратимые) реакции	210
4.2.2. Параллельные односторонние реакции	214
4.2.3. Сопряженные реакции	216
4.2.4. Односторонние последовательные реакции	218
4.3. Влияние температуры на скорость протекания реакции	225
4.4. Теоретические представления химической кинетики	229
4.4.1. Теория активных соударений	229
4.4.2. Мономолекулярные реакции. Теория Линдемана	234
4.4.3. Расчет средней продолжительности жизни реагирующих молекул	236
4.4.4. Теория активированного комплекса	237
4.5. Кинетика реакций в растворах	248
4.5.1. Особенности кинетики реакций в растворах	248
4.5.2. Теория активных соударений применительно к растворам	251

4.5.3. Применение теории активированного комплекса для реакций в растворах	251
4.6. Кинетика цепных реакций	255
4.6.1. Особенности кинетики цепных реакций	255
4.6.2. Описание кинетики цепных реакций с учетом механизма реакции	259
4.6.3. Вероятностная теория кинетики цепных реакций	260
4.7. Кинетика фотохимических реакций	265
4.8. Кинетика гетерогенных процессов	270
4.9. Каталитические реакции	273
4.9.1. Особенности каталитических реакций	273
4.9.2. Гомогенный катализ	274
4.9.3. Гетерогенный катализ	278
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	284
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	287
5.1. Особенности электрохимических процессов	287
5.1.1. Плотность тока как мера скорости электрохимической реакции ...	287
5.1.2. Поляризация электродов. Напряжение разложения	288
5.2. Концентрационная поляризация	290
5.3. Использование результатов описания концентрационной поляризации в аналитических целях	295
5.3.1. Полярография с ртутным капаящим электродом	295
5.3.2. Полярография с вращающимся дисковым электродом	300
5.4. Электрохимическая поляризация. Уравнение Тафеля	302
5.4.1. Теория замедленного разряда	304
5.4.2. Анализ полной поляризационной кривой	314
5.4.3. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электродных реакций	317
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	321
Информационные ресурсы, рекомендуемые для изучения	322

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник содержит материалы, соответствующие программе учебного курса «Электрохимия и кинетика», входящего в образовательные программы бакалавриата и специалитета по химическим направлениям подготовки. Целью издания является обеспечение методической поддержки студентов при самостоятельном изучении основных понятий и законов электрохимии и химической кинетики.

Учебник обобщает многолетний опыт преподавания физической химии студентам химического факультета УрГУ (до 2011 г.) и студентам, обучающимся по химическим направлениям подготовки в Институте естественных наук и математики Уральского федерального университета. Издание является логическим продолжением учебника А. Ю. Зуева, Д. С. Цветкова «Химическая термодинамика» (Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020).

Учебник включает пять глав, которые охватывают основные разделы курса «Электрохимия и кинетика», являющиеся традиционными разделами физической химии: равновесия в растворах электролитов, явления переноса в электролитических средах, равновесие в системах «электрод – электролит», основы химической кинетики и особенности электрохимических процессов. При обсуждении отдельных вопросов для сохранения логики изложения в учебнике приводятся некоторые сведения из физики и кристаллохимии.

Особое внимание уделено разъяснению формальных определений, детальному разбору математических выводов, что способствует пониманию и усвоению физико-химического смысла явлений. Учебник дополнен разноплановыми заданиями для самоконтроля, включающими как теоретические вопросы, так и расчетные задачи разного уровня сложности, и может быть использован при освоении теоретических основ дисциплины «Электрохимия и кинетика», подготовке к семинарским, практическим занятиям и экзаменам.

Для успешного освоения материала студентам необходимы математические навыки: умение осуществлять тождественные преобразования, проводить логарифмирование, дифференцирование и интегрирование.

Несмотря на то, что данный учебник охватывает все основные вопросы, излагаемые в рамках теоретического курса лекций, авторы рекомендуют студентам не ограничиваться им, а использовать для подготовки и другие учебники и специализированные монографии, которые приводятся в списке информационных ресурсов.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно университетский курс физической химии делится на две большие части. В первой излагаются основы химической термодинамики, которая является одним из основных методов строгого описания закономерностей поведения химических систем и превращений в них. Во второй части рассматриваются вопросы поведения электрохимических систем и процессов, протекающих как в молекулярных, так и в ионных системах. Как правило, эта вторая составляющая носит название «Электрохимия и кинетика».

Электрохимия изучает различные аспекты взаимных превращений химической и электрической форм энергии. Объектами изучения являются системы, содержащие заряженные частицы, находящиеся в состоянии равновесия, а также неравновесные системы, в которых протекают различные, в том числе и электрохимические, процессы. Таким образом, в этой части курса рассматриваются: гомогенные электролитические системы в состоянии равновесия; гомогенные электролитические системы в неравновесном состоянии, в которых протекают те или иные процессы; гетерогенные электрохимические системы в состоянии равновесия. Последние описывают поведение на границе раздела «электрод – электролит» и гальванические элементы.

Кинетика изучает скорости протекания термодинамически возможных реакций. В рамках так называемой *формальной кинетики* устанавливаются математические формулы, с помощью которых можно получать требуемые результаты без объяснения механизмов и реальных путей протекания реакций. Это позволяет определять количества реагентов и продуктов в разные моменты времени при протекании реакции.

Следующий этап установления кинетических закономерностей – это определение механизмов протекания процессов как в молекулярных системах, так и в тех, которые содержат заряженные частицы. При анализе механизмов реакций важным является тип рассматриваемого процесса, поэтому отдельно изучаются гомогенные, гетерогенные, цепные, фотохимические и каталитические процессы. Для реакций, протекающих на границе раздела «электрод – электролит», при прохождении электрического тока через систему электрические параметры существенным образом определяют скорость такого электрохимического процесса. Фактически величина плотности тока становится эквивалентной скорости электрохимического процесса. При этом электрический потенциал электрода (разность потенциалов) будет во многом определять скорость процесса. Взаимосвязи электрических и кинетических параметров при описании таких процессов путем объединения электрохимического и кинетического подходов составляют предмет электрохимической кинетики и рассматриваются в заключительной главе учебника.

1. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Классическая теория электролитической диссоциации

1.1.1. Теория электролитической диссоциации

Первые попытки объяснения электропроводности растворов некоторых веществ, впоследствии названных электролитами, были предприняты еще на рубеже XVIII–XIX вв.

Литовский физикохимик Кристиан Иоганн Дитрих фон *Гротгус*, взявший себе имя *Теодор Гротгус* (1785–1822), выдвинул первую теоретическую модель (1805), объясняющую процесс электрохимического разложения воды на водород и кислород. Согласно его представлениям, полярные молекулы воды ориентируются в электрическом поле, выстраиваясь в цепочки (рис. 1.1). Затем положительный конец диполя воды, обращенный к катоду, отщепляется с образованием молекулы водорода, а обращенный к аноду – с образованием молекулы кислорода. После этого происходит переключение связей положительных и отрицательных концов диполей (как показано пунктиром на рис. 1.1), а образовавшиеся новые молекулы ориентируются в поле поворотом на 180° , после чего весь процесс повторяется.

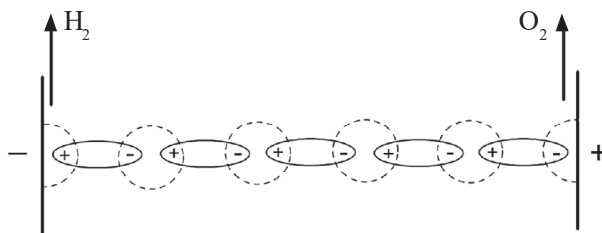


Рис. 1.1. Модель Гротгуса
для объяснения электропроводности водных растворов

В 1818 г. Гротгус высказывает идею о том, что процесс может происходить и без воздействия электрического тока: «...расщепление молекул на элементарные частицы, например, как молекул воды, так и молекул растворенной в ней поваренной соли, происходит уже до всякого действия электрического тока. В самой жидкости благодаря находящимся в ней разнородным элементарным частицам... должен действовать постоянный гальванизм». Растворение соли рассматривалось им как «способность ее расщепляться на свои полярно-электрические элементарные частицы»¹.

¹ Цит. по: *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. М., 1984. С. 34.

Представления о существовании в растворе самостоятельных заряженных частиц (атомов или атомных группировок) сформулировал в 1833 г. *Майкл Фарадей* (1791–1867) при изучении законов электролиза. Он ввел тогда новые, а ныне общепринятые термины: *ион* (что по-гречески означает «скиталец»), *анион*, *катион*. Фарадей впервые указал на то, что перемещение ионов одновременно обеспечивает перенос как электричества (зарядов), так и реагирующих на электродах веществ. Однако он полагал, что ионы образуются из нейтральных молекул только под действием электрического поля; отсюда и возник термин *электролит* – в переводе с греческого «разлагаемый электричеством».

Накопленная информация об электропроводности растворов, а также существенное отклонение *коллигативных* свойств этих веществ от расчетных значений привели шведского ученого *Сванте Августа Аррениуса* (1859–1927) к созданию теории, первый вариант которой был изложен в его докторской диссертации в 1883 г., а окончательный – в классической работе, опубликованной в 1887 г. Основными положениями теории Аррениуса являются следующие:

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольная диссоциация (распад) молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным. Степень диссоциации для разных электролитов различна, что сказывается на значениях молярной электропроводности. *Степень электролитической диссоциации* (α) представляет собой долю продиссоциировавших молекул и может быть вычислена как отношение числа молекул, распавшихся на ионы $n_{\text{дис}}$, к исходному числу растворенных молекул n_0 :

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_0}. \quad (1.1)$$

Если числитель и знаменатель дроби разделить на объем раствора, то степень диссоциации будет выражена через соответствующие концентрации:

$$\alpha = \frac{c_{\text{дис}}}{c_0}. \quad (1.2)$$

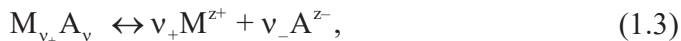
2. Из-за диссоциации и увеличения общего числа частиц в растворе возрастают значения параметров *коллигативных* свойств. Эти значения пропорциональны общей концентрации всех частиц (ионов и недиссоциированных молекул) в растворе.

3. Для одного и того же электролита степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

Таким образом, в теории электролитической диссоциации, в отличие от предыдущих, впервые были сформулированы количественные критерии, которые можно было проверить на опыте. Хорошее совпадение значений степени

диссоциации, вычисленных из различных независимых измерений свойств растворов электролитов, свидетельствовало в пользу теории и способствовало ее успеху. За разработку этой теории С. Аррениусу в 1903 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

Третье положение теории Аррениуса было дополнено в 1888 г. *Вильгельмом Фридрихом Оствальдом* (1853–1932). Он ввел представления о наличии равновесия между молекулами и ионами:



которое подчиняется закономерностям химических равновесий и может быть описано соответствующей константой равновесия (*константой диссоциации*):

$$K_{\text{дис}} = \frac{[M^{z+}]^{v_+} \cdot [A^{z-}]^{v_-}}{[M_{v_+}A_{v_-}]}. \quad (1.4)$$

Равновесные концентрации ионов и непродиссоциировавших молекул можно выразить из определения степени диссоциации следующим образом:

$$[M^{z+}] = v_+ \alpha c_0, \quad [A^{z-}] = v_- \alpha c_0, \quad [M_{v_+}A_{v_-}] = (1 - \alpha) \cdot c_0. \quad (1.5)$$

Тогда константу диссоциации можно выразить через степень диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{v_+^{v_+} v_-^{v_-} \alpha^v c_0^{v-1}}{1 - \alpha}, \quad (1.6)$$

где $v = v_+ + v_-$.

Для 1–1 зарядного электролита ($v_+ = v_- = 1$) выражение (1.6) упрощается:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}. \quad (1.7)$$

Величину, обратную молярной концентрации $V_0 = 1/c_0$, называют *разведением*. Это объем растворителя, который необходимо добавить к 1 молю вещества, чтобы получить раствор с концентрацией c_0 (здесь принимается допущение, что объем раствора равен объему растворителя). Проведя соответствующую замену в уравнении (1.7), получаем выражение

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{V_0 \cdot (1 - \alpha)}, \quad (1.8)$$

которое иногда называют *законом разведения Оствальда*.

Решая квадратное уравнение (1.7) и принимая во внимание, что $\alpha > 0$, получим степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{-K_{\text{дис}} + \sqrt{K_{\text{дис}}^2 + 4 \cdot K_{\text{дис}} \cdot c_0}}{2 \cdot c_0}. \quad (1.9)$$

При $c_0 \rightarrow 0$ или при $K_{\text{дис}} \rightarrow \infty$ степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$, т. е. электролит становится *полностью диссоциированным*. С другой стороны, если константа диссоциации мала, а концентрация имеет конечное значение (не бесконечно малое), это означает, что $\alpha \ll 1$. Тогда уравнение (1.7) можно упростить:

$$K_{\text{дис}} \approx \alpha^2 c_0. \quad (1.10)$$

В этом случае степень диссоциации может быть рассчитана еще проще:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c_0}}. \quad (1.11)$$

Из всего вышесказанного следует, что в рамках предложенной теории силы взаимодействия между ионами не принимаются во внимание, и растворы электролитов ведут себя подобно *идеальным* газовым системам. Это положение авторами теории электролитической диссоциации прямо не высказывалось, однако лежит в основе всех ее количественных соотношений.

Таким образом, теория электролитической диссоциации смогла объяснить многие свойства растворов, дать их количественную характеристику и истолковать многочисленные опытные факты и закономерности.

1.1.2. Приложения теории электролитической диссоциации

Помимо того, что теория электролитической диссоциации позволила классифицировать вещества, хотя и условно, на сильные и слабые электролиты, она также дала возможность наглядно определить понятия кислоты и основания. По представлениям Аррениуса *кислота* — это вещество, образующее при диссоциации ионы водорода, а *основание* — вещество, образующее ионы гидроксила, что и определяет их основные химические свойства. Впоследствии эти понятия были расширены.

Теория электролитической диссоциации позволила объяснить невыполнение законов, описывающих коллигативные свойства идеальных растворов (осмотическое давление, упругость пара над раствором, изменение температуры замерзания и кипения), даже при существенном разбавлении растворов электролитов. *Якоб Хендрик Вант-Гофф* (1852–1911) предложил ввести эмпирический поправочный множитель i при расчете осмотического давления ($\pi = icRT$), смысл которого до создания теории электролитической диссоциации оставался совершенно неясным. По теории Аррениуса *изотонический коэффициент* (i) появляется как естественный результат электролитической диссоциации, увеличивающей общее число частиц в растворе (природа частиц неважна, а важна только их концентрация). *Изотонический коэффициент* должен быть поэтому функцией *степени электролитической*

диссоциации. Действительно, если при диссоциации молекула распадается на ν частиц, то при степени диссоциации α истинное число частиц в растворе (рассчитанное с учетом изотонического коэффициента как ic), будет складываться из числа непродиссоциировавших молекул $(1 - \alpha)c$ и всех частиц, образованных в результате диссоциации $\nu\alpha c$:

$$ic = (1 - \alpha) \cdot c + \nu\alpha \cdot c, \quad (1.12)$$

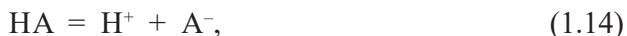
откуда

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (1.13)$$

Особенности термохимического поведения растворов электролитов, обнаруженные еще в 1842 г. *Германом Ивановичем Гессом* (1802–1850), также стали ясны с позиций теории электролитической диссоциации. Было замечено, что теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями практически постоянны и не зависят от природы кислоты и основания, хотя в результате реакции образуются совершенно разные соли. По теории электролитической диссоциации подобные опытные термохимические закономерности объясняются тем, что соли, сильные кислоты и основания практически полностью диссоциированы в воде, т. е. для них $\alpha = 1$. При этом любая реакция нейтрализации сводится к образованию воды из ионов H^+ и OH^- ; в то время как катион основания и анион кислоты сохраняются неизменными и присутствуют в растворе по-прежнему как свободные ионы.

1.1.3. Примеры расчетов химического равновесия в растворах электролитов

Кислоты и основания. На основе теории Аррениуса была сформулирована первая теория кислот и оснований, согласно которой **к и с л о т о й** (НА) является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка:



а о с н о в а н и е м (МОН) – соединение, диссоциирующее на катион металла и анион гидроксила:



Теория Аррениуса была широко применена к трактовке различных кислотно-основных равновесий. Для процессов диссоциации кислоты (НА) и основания (МОН) закон разведения Оствальда можно записать в виде:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (1.16)$$

$$K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.17)$$

Так как $[H^+] = \alpha c$ и $[OH^-] = \alpha c$, то, согласно уравнению (1.9), можно записать:

$$[H^+] = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 \cdot K_A \cdot c}}{2}, \quad (1.18)$$

$$[OH^-] = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4 \cdot K_B \cdot c}}{2}. \quad (1.19)$$

Для слабо диссоциирующих кислот и оснований ($\alpha \ll 1$) и не слишком малых значений c уравнение для расчета может быть упрощено:

$$[H^+] \approx \sqrt{K_A \cdot c}, \quad (1.20)$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_B \cdot c}. \quad (1.21)$$

Десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, называют рН раствора (показатель предложен в 1909 г. С. Сёренсеном; 1868–1939):

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (1.22)$$

Аналогично были введены и показатели диссоциации кислоты и основания:

$$pK_A = -\lg K_A, \quad (1.23)$$

$$pK_B = -\lg K_B. \quad (1.24)$$

Автопротолиз воды. Теория электролитической диссоциации Аррениуса может быть применена для воды, которая является очень слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Константа равновесия для этой реакции запишется следующим образом:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}. \quad (1.26)$$

Так как для воды $\alpha \ll 1$ и концентрация недиссоциированных молекул $[H_2O]$ практически постоянна, то ее можно внести в константу:

$$K_\omega = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-]. \quad (1.27)$$

Константа K_ω , как и любая другая константа равновесия, зависит от температуры и называется *константой автопротолиза*, или *ионным произведением* воды. В табл. 1.1 приведены значения $pK_\omega = -\lg K_\omega$ при различных температурах.

Т а б л и ц а 1.1

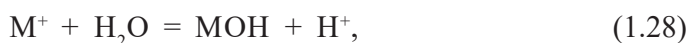
**Значения показателя константы автопротолиза воды
при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
pK_ω	14.943 ₅	14.534 ₉	14.166 ₆	13.996 ₅	13.833 ₀	13.534 ₈	13.261 ₇	13.017 ₁

При условии постоянства температуры (20–25 °C) в практической деятельности принимают $pK_\omega \approx 14$. Из этого следует, что значение pH для нейтральной среды ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) при этих температурах соответствует 7. Однако очевидно, что уже при температуре 60 °C нейтральной среде будет соответствовать $\text{pH} \approx 6.5$.

Тепловой эффект процесса диссоциации воды, вычисленный из температурной зависимости K_ω по уравнению изохоры при 20 °C, равен 57.3 кДж/моль. Полученное значение по абсолютной величине идеально совпадает с экспериментально найденной теплотой нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в водных растворах, поскольку протекающая при этом реакция обратна процессу диссоциации воды.

Гидролиз солей. С точки зрения ионных равновесий может быть описан гидролиз солей. Гидролизу подвергаются соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием или, наоборот, слабой кислотой и сильным основанием. Процесс гидролиза для первого и второго случаев соответственно может быть представлен следующими уравнениями (для простоты в качестве примера взяты одноосновные слабые электролиты):



для которых можно записать соответствующие константы гидролиза:

$$K_h = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]}, \quad (1.30)$$

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}. \quad (1.31)$$

Здесь, как и в случае описания автопротолиза воды, принимается, что концентрация $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$.

Если умножить числитель и знаменатель правой части уравнения (1.30) на равновесную концентрацию гидроксид-ионов, то с учетом уравнений (1.17) и (1.27) несложно доказать следующее равенство:

$$K_h = K_\omega / K_\text{B}. \quad (1.32)$$

Аналогичным образом, умножая числитель и знаменатель правой части уравнения (1.31) на равновесную концентрацию ионов водорода, можно показать, что

$$K_h = K_{\omega} / K_A. \quad (1.33)$$

Если долю ионов, подвергшихся гидролизу, обозначить через v (*степень гидролиза*), то равновесные концентрации сосуществующих в равновесии участников процесса можно представить следующим образом:

$$\text{для первого случая } [M^+] = c \cdot (1 - v); [H^+] = [MOH] = cv, \quad (1.34)$$

$$\text{для второго случая } [A^-] = c \cdot (1 - v); [OH^-] = [HA] = cv, \quad (1.35)$$

константы гидролиза соответствующих процессов, выраженные через степень гидролиза, будут выглядеть одинаково:

$$K_h = \frac{v^2 c}{1 - v}. \quad (1.36)$$

Тогда

$$v = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4 \cdot K_h \cdot c}}{2 \cdot c} = \frac{-K_{\omega} + \sqrt{K_{\omega}^2 + 4 \cdot K_{\omega} \cdot K_A \cdot c}}{2 \cdot K_A \cdot c}. \quad (1.37)$$

Уравнения (1.32) и (1.33) показывают, что константа гидролиза тем больше, чем слабее соответствующие слабые электролиты (основание или кислота), образующие соль. При малой концентрации соли и относительно большой константе гидролиза степень гидролиза v становится близкой к единице, это означает, что концентрация ионов водорода (1.34) или гидроксид-ионов (1.35), образованных в процессе гидролиза, становится практически равной концентрации растворенной соли, т. е. соль оказывается *полностью гидролизованной*.

Буферные растворы. Используя подходы расчета концентраций при рассмотрении ионных равновесий, можно рассчитать рН *б у ф е р н ы х р а с т в о р о в* (растворы, позволяющие поддерживать рН около постоянного значения при добавлении кислот или щелочей, которые представляют собой смесь слабой кислоты и ее соли сильного основания или смесь слабого основания и ее соли сильной кислоты), емкость буферного раствора, построить теоретическую зависимость рН раствора при кислотно-основном титровании.

Пусть 1 л водного буферного раствора приготовлен путем добавления в него a молей слабой кислоты HA и b молей щелочи MOH , при условии, что $a > b$. Образующаяся соль MA является сильным электролитом и полностью диссоциирована. Запишем условие материального баланса по аниону A^- :

$$a = [HA] + [A^-]. \quad (1.38)$$

Условие электронейтральности имеет следующий вид:

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-], \quad (1.39)$$

или с учетом того, что и щелочь, и соль – это сильные электролиты:

$$b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (1.40)$$

Выражение для константы диссоциации кислоты:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \quad (1.41)$$

Если предположить, что концентрацию свободного аниона $[A^-]$ без большой погрешности можно приравнять к концентрации соли b , а равновесие диссоциации слабой кислоты сдвинуть практически полностью в сторону ее молекулярной формы, то равновесную концентрацию $[HA]$ можно принять равной разности ее начального количества и количества, затраченного на образование соли $(a - b)$, тогда

$$K_A = \frac{[H^+]b}{a - b}. \quad (1.42)$$

Выразим из (1.42) концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = \frac{K_A(a - b)}{b}, \quad (1.43)$$

после логарифмирования получаем:

$$\lg[H^+] = \lg K_A + \lg\left(\frac{a - b}{b}\right) \quad (1.44)$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \lg\left(\frac{a - b}{b}\right). \quad (1.45)$$

В случае если упомянутых допущений сделать нельзя, то для расчета нужно использовать более точное решение. Из уравнения (1.41) выразим равновесную концентрацию $[HA]$, подставим ее в уравнение материального баланса (1.38):

$$a = \frac{[H^+][A^-]}{K_A} + [A^-]. \quad (1.46)$$

Решая уравнение (1.46) относительно $[A^-]$, получаем:

$$[A^-] = \frac{aK_A}{[H^+] + K_A}. \quad (1.47)$$

Выразим b из уравнения электронейтральности (1.40), одновременно заменяя в нем концентрацию аниона $[A^-]$, полученную в (1.47), и концентрацию гидроксид-иона через ионное произведение воды согласно (1.27):

$$b = \frac{aK_A}{[H^+] + K_A} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]. \quad (1.48)$$

Полученное уравнение (1.48) с одним неизвестным может быть преобразовано к стандартной форме кубического уравнения:

$$[H^+]^3 + (b + K_A) \cdot [H^+]^2 + [K_A(b - a) - K_w] \cdot [H^+] - K_A \cdot K_w = 0, \quad (1.49)$$

и решено относительно концентрации ионов водорода $[H^+]$.

Из уравнения (1.48) можно рассчитать *буферную емкость* (β), представляющую собой количество сильного основания (или кислоты), которое необходимо добавить, чтобы изменить рН раствора на единицу:

$$\beta = \frac{db}{d[pH]}. \quad (1.50)$$

Из определения рН (1.22) следует:

$$[H^+] = 10^{-pH} = e^{(\ln 10) \cdot (-pH)} \approx e^{-2.303pH}. \quad (1.51)$$

Тогда уравнение (1.48) можно переписать в виде:

$$b \approx \frac{aK_A}{e^{-2.303pH} + K_A} + \frac{K_w}{e^{-2.303pH}} - e^{-2.303pH}, \quad (1.52)$$

и взять производную:

$$\beta = \frac{db}{d(pH)} \approx \frac{2.303aK_A e^{-2.303pH}}{(e^{-2.303pH} + K_A)^2} + \frac{2.303K_w}{e^{-2.303pH}} + 2.303e^{-2.303pH}. \quad (1.53)$$

Затем, произведя обратную замену переменной, можно получить:

$$\beta \approx 2.303 \left\{ \frac{aK_A[H^+]}{([H^+] + K_A)^2} + \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right\}. \quad (1.54)$$

В области наиболее эффективного удержания буферным раствором значения рН можно пользоваться упрощенным уравнением, в котором пренебрегают малым вкладом двух последних слагаемых уравнения (1.54):

$$\beta \approx 2.303 \frac{aK_A[H^+]}{([H^+] + K_A)^2}. \quad (1.55)$$

Из уравнения (1.55) следует, что буферная емкость тем больше, чем большее количество слабой кислоты (a) взято для приготовления раствора на единицу объема. Значение рН, при котором достигается максимальное

значение буферной емкости, можно найти, взяв вторую производную $\frac{d^2b}{d(pH)^2}$ и приравняв ее к нулю. При этом можно воспользоваться упрощенным уравнением (1.55):

$$\frac{d\beta}{d(pH)} = \frac{d^2b}{d(pH)^2} \approx (2.303)^2 aK_A \left[-\frac{e^{-2.303pH}}{(e^{-2.303pH} + K_A)^2} + \frac{2(e^{-2.303pH})^2}{(e^{-2.303pH} + K_A)^3} \right] = 0. \quad (1.56)$$

Или при обратной замене переменной:

$$\frac{d\beta}{d(pH)} = \frac{d^2b}{d(pH)^2} \approx (2.303)^2 aK_A \left[-\frac{[H^+]}{([H^+] + K_A)^2} + \frac{2[H^+]^2}{([H^+] + K_A)^3} \right] = 0. \quad (1.57)$$

Решив это уравнение относительно концентрации ионов водорода, получим, что буферная емкость раствора имеет максимальное значение при

$$[H^+] = K_A \quad (1.58)$$

или

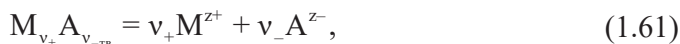
$$pH = pK_A, \quad (1.59)$$

а ее максимальное значение при этом условии, полученное из уравнения (1.55), равно:

$$\beta \approx \frac{2.303}{4} a. \quad (1.60)$$

Из уравнения (1.45) очевидно, что равенство (1.59) достигается при равенстве концентрации избытка кислоты и соли ($a - b = b$).

Труднорастворимые соединения. Расчеты с использованием теории Аррениуса позволяют описать поведение труднорастворимых веществ. Если процесс растворения представить как



то константа равновесия этого процесса, называемая *произведением растворимости* (ПР), может быть представлена следующим образом:

$$ПР = [M^{z+}]^{v_+} \cdot [A^{z-}]^{v_-}. \quad (1.62)$$

Такой подход хорошо объясняет уменьшение растворимости труднорастворимого вещества $M_{v_+} A_{v_-}$ при добавлении в раствор других хорошо растворимых веществ с общим ионом, например, катионом M^{z+} или анионом A^{z-} . Так, растворимость малорастворимого сульфата кальция $CaSO_4$ можно существенно уменьшить добавлением в раствор некоторого количества сульфата натрия Na_2SO_4 или нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$. При этом надо учитывать возможность комплексообразования, которое может внести

свой вклад и, следовательно, не дать ожидаемого эффекта. Например, если к труднорастворимому гидроксиду меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ добавить раствор гидроксида аммония, то за счет образования аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ общая концентрация меди в растворе увеличится. Аналогичный эффект будет наблюдаться при добавлении к труднорастворимым амфотерным основаниям, например $\text{Zn}(\text{OH})_2$, щелочей (KOH или NaOH), что приведет к увеличению растворимости за счет образования комплексного иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

1.1.4. Недостатки классической теории электролитической диссоциации Аррениуса

Хотя теория Аррениуса позволила объяснить многие экспериментально наблюдаемые явления в растворах электролитов, она имеет ряд серьезных недостатков и противоречий.

Первый и самый главный недостаток заключается в том, что теория Аррениуса не раскрывала причины электролитической диссоциации. Несомненно, что растворитель должен оказывать воздействие на процесс, ведь только в его среде происходит распад вещества на ионы, однако природа растворителя никак не принималась во внимание. Подтверждением влияния природы растворителя служило и то, что степень диссоциации одних и тех же веществ в разных растворителях различалась. Кроме того, равновесие ионов в растворах рассматривается аналогично поведению идеальных газовых смесей, в которых отсутствуют взаимодействия между частицами. На самом деле электростатические взаимодействия заряженных частиц в растворах являются достаточно сильными, чтобы ими можно было пренебречь. В пользу того, что ион-ионные взаимодействия вносят заметный вклад в свойства растворов электролитов, говорили и многочисленные экспериментально определенные несоответствия с теорией. Было найдено, что значения степени диссоциации электролита в растворе, определенные разными методами, например, измерением коллигативных свойств (криоскопия, эбуллиоскопия, осмос), измерением электропроводности и ЭДС гальванического элемента, не совпадают между собой, причем эти несовпадения выходят за пределы погрешности используемых методов. Кроме того, даже при использовании одного метода при увеличении концентрации электролита константа диссоциации перестает быть постоянной.

Таким образом, применимость теории электролитической диссоциации Аррениуса в ее классической форме ограничивается достаточно разбавленными растворами, а главные ее недостатки заключаются в игнорировании взаимодействий ионов с молекулами растворителя и между собой. Дальнейшее развитие теории растворов электролитов происходило в направлении учета упомянутых типов взаимодействий.

1.2. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов

В рамках теории электролитической диссоциации предполагается образование ионов в растворе при распаде нейтральных молекул растворимого вещества. Однако если растворимое вещество представляет собой ионный кристалл, то молекул как таковых нет, а ионы существуют как структурные единицы кристалла уже до растворения. Вещества, содержащие ионы в исходном состоянии (ионные кристаллы), называют и о н о ф о р м и. Одним из основных вопросов, на который не отвечает классическая теория диссоциации, является вопрос: почему при попадании в среду растворителя происходит распад вещества на ионы и откуда берется энергия на реализацию этого процесса? Можно предположить, что энергия, необходимая для разрушения кристалла при растворении, компенсируется за счет взаимодействия его составляющих с молекулами растворителя (рис. 1.2).

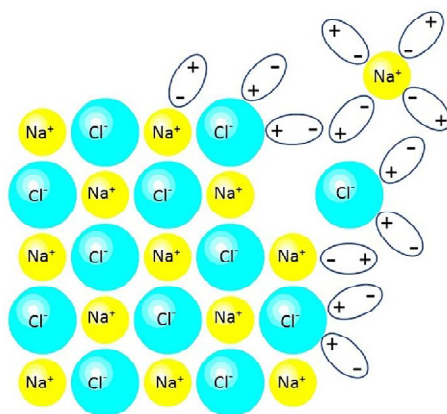
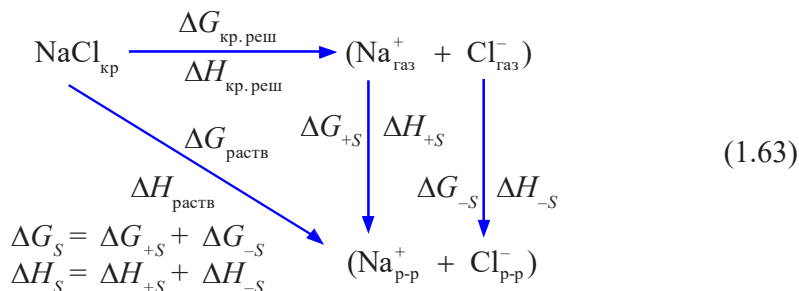


Рис. 1.2. Иллюстрация процесса растворения ионного кристалла при взаимодействии с диполями растворителя

Для количественной оценки происходящих процессов можно рассмотреть следующий термодинамический цикл:



Процесс растворения кристаллических веществ, в результате которого образуется раствор, как правило, сопровождается очень небольшими тепловыми эффектами ($\Delta H_{\text{раств}}$), которые могут быть определены экспериментально. Они принимают как отрицательные (*экзотермические эффекты*), так и положительные (*эндотермические эффекты*) значения. Отрицательное значение изменения энергии Гиббса при растворении ($\Delta G_{\text{раств}}$) во многих случаях достигается за счет значительного положительного изменения энтропии:

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T\Delta S_{\text{раств}}, \quad (1.64)$$

так как при переходе от кристалла к раствору происходит нарушение упорядоченного расположения ионов. Процесс прямого растворения кристаллического вещества можно разбить на два этапа (см. схему) (1.63). На первом этапе ионы из кристаллической решетки разводятся на бесконечно большое расстояние в вакууме, а на втором – эти ионы переводятся в растворитель, при этом сохраняется бесконечно большое расстояние между ними. На реализацию первого из упомянутых процессов требуются затраты энергии. Энергия, необходимая на разведение ионов из кристаллической решетки на бесконечно большое расстояние в вакууме, называется *энергией кристаллической решетки* ($\Delta G_{\text{кр. реш}}$), а теплота при осуществлении этого процесса будет соответствовать *энтальпии кристаллической решетки* ($\Delta H_{\text{кр. реш}}$). При внесении ионов из вакуума в растворитель будут возникать довольно сильные электростатические взаимодействия их с полярными молекулами растворителя, так называемые *ион-дипольные* взаимодействия. Этот процесс является энергетически выгодным, а выигрыш энергии в этом процессе носит название *энергии сольватации* (или *гидратации* – если растворителем является вода). Очевидно, что именно этот процесс может компенсировать затраты энергии на разрушение кристаллической решетки. Чтобы показать это, необходимо сравнить энергию, требуемую на разрушение кристаллической решетки, с энергией сольватации, т. е. с выигрышем энергии за счет взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Если предположение верно, то эти энергии должны компенсировать друг друга с точностью до значения *энергии растворения электролита*.

При растворении веществ, имеющих молекулярное строение, действительно происходит возникновение ионов. Такие вещества называют *ионогенами*. Однако и в этом случае диссоциация нейтральных молекул происходит за счет их взаимодействия с молекулами растворителя. Так, например, HCl при растворении в воде образует сильный электролит – соляную кислоту:



При этом протон переходит от молекулы HCl к молекуле H_2O с образованием иона гидроксония. Кроме того, образовавшиеся ионы H_3O^+ и Cl^- вступают в ион-дипольные взаимодействия с окружающими их молекулами воды. Энергия химической связи $\text{H}-\text{Cl}$ составляет 432 кДж/моль, она компенсируется энергией связи протона с молекулой воды и энергией гидратации ионов H_3O^+ и Cl^- .

Таким образом, ион-дипольные взаимодействия являются *движущей силой* процесса диссоциации. В случае кристаллических веществ оценку энергии ΔG_s (или энтальпии ΔH_s) сольватации можно произвести по термодинамическому циклу (1.63), если известна энергия кристаллической решетки.

1.3. Расчет энергии и энтальпии кристаллической решетки ионного кристалла

Энергия кристаллической решетки представляет собой работу, которую нужно затратить для разрушения ее на составляющие ионы, т. е. для разведения их на бесконечно большое расстояние в вакууме. Обычно энергия рассчитывается на моль вещества. Расчет можно произвести, используя эмпирические уравнения, например уравнения *Капустинского*:

$$U = 256.1 \cdot v \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-}, \quad (1.66)$$

$$U = 287.2 \cdot v \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-} \cdot \left(1 - \frac{0.345}{r_+ + r_-} \right), \quad (1.67)$$

где v – число ионов в молекулярной формуле ионного кристалла; z_+ и z_- – заряды ионов; r_+ и r_- – кристаллографические радиусы ионов (в Å).

Более точные результаты можно получить, используя расчетные методы оценки энергии кристаллической решетки ионного кристалла, представленные ниже.

1.3.1. Модельный метод Борна расчета энергии кристаллической решетки

В качестве примера возьмем за основу решетку типа NaCl с кубической элементарной ячейкой, в которой и ионы натрия, и ионы хлора образуют гранецентрированную кубическую решетку и вставлены друг в друга со смещением вдоль одной из осей на половину периода идентичности (рис. 1.3).

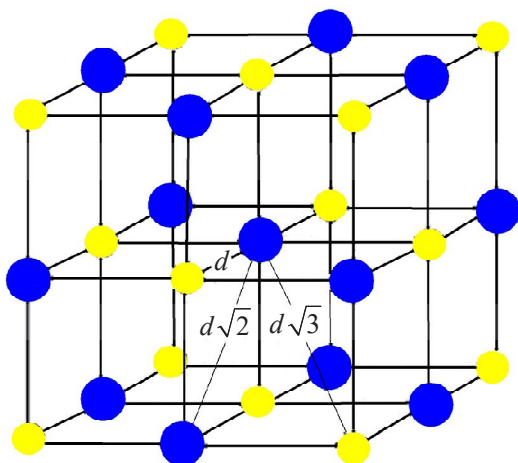


Рис. 1.3. Элементарная ячейка NaCl

Из всех видов энергии, дающих вклад во взаимодействие ионов в кристалле, для расчетов взяты энергия кулоновского (электростатического) взаимодействия и энергия упругого отталкивания как самые значимые по величине:

$$\Delta G_{\text{кр. реш}} = -(\Delta G_{\text{Кул}} + \Delta G_{\text{отт}}). \quad (1.68)$$

Сила электростатического взаимодействия двух частиц с зарядами z_1e и z_2e определяется законом Кулона:

$$F_{\text{Кул}} = \pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.69)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; r — расстояние между частицами; знак « $-$ » соответствует притяжению разноименно заряженных частиц, а « $+$ » — отталкиванию одноименно заряженных частиц.

Затраты энергии на преодоление электростатических сил взаимодействия при разведении двух ионов, находящихся на расстоянии r , на бесконечно большое расстояние в вакууме можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta G_{\text{Кул}} = \int_r^{\infty} F_{\text{Кул}} dr = \pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}. \quad (1.70)$$

Поскольку нас интересует кристалл, в котором ионы расположены относительно друг друга определенным образом, выберем за начало координат один из ионов — *центральный ион*. Рассмотрим взаимодействие центрального иона с остальными. Все остальные ионы, окружающие центральный ион (Na^+), можно разбить на так называемые координационные сферы. В первую координационную сферу входят ближайшие 6 анионов, расположенных в вершинах октаэдра на расстоянии d — ближайшем межионном

расстоянии (см. рис. 1.3). Во вторую координационную сферу входят ближайшие катионы, расположенные по диагоналям граней кубической решетки. Таких соседей насчитывается 12, они расположены на расстоянии $r = d\sqrt{2}$. В третью координационную сферу входят 8 анионов, ближайших в направлении пространственной диагонали кубической решетки. Расстояние до них от центрального иона составляет: $r = d\sqrt{3}$. Четвертая координационная сфера состоит из катионов, расположенных по ребрам кубической решетки следом за ближайшими анионами. Их количество 6, расстояние $r = 2d = d\sqrt{4}$. Пятую координационную сферу образуют 24 иона хлора на расстоянии $r = d\sqrt{5}$ и т. д.

Теперь можно просуммировать энергию взаимодействия центрального иона со всеми окружающими его ионами во всех координационных сферах с учетом знака, в зависимости от того, будут это силы притяжения или отталкивания:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Кул}} = & -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{6}{d} + \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{12}{d\sqrt{2}} - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{8}{d\sqrt{3}} + \\ & + \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{6}{d\sqrt{4}} - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{24}{d\sqrt{5}} + \dots \end{aligned} \quad (1.71)$$

Упростим правую часть уравнения, вынося за скобки общие множители:

$$\Delta G_{\text{Кул}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots \right). \quad (1.72)$$

Видно, что множитель перед скобкой характеризует конкретное вещество, так как включает заряды ионов и ближайшее межионное расстояние. Выражение в скобках представляет собой бесконечный математический ряд, сумма которого может быть рассчитана. Численное значение этой суммы называется константой Маделунга (A), которая является общей для всех веществ, кристаллизующихся в одном структурном типе. Например, для веществ, имеющих решетку типа NaCl (например, KCl, CaO, NiO и многие другие), $A = 1.7476$, для веществ с решеткой типа CsCl – $A = 1.7627$, для веществ с решеткой типа ZnS – $A = 1.6381$.

Энергия упругого отталкивания двух частиц вычисляется по Борну как

$$\Delta G_{\text{отт}} = -\frac{B}{d^n}, \quad (1.73)$$

где B и n – это константы. Силы упругого отталкивания являются короткодействующими, поэтому нет смысла говорить о них в расчете на все упомянутые координационные сферы.

Просуммировав энергию электростатических сил взаимодействия и упругого отталкивания, получаем:

$$\Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{отт}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} A - \frac{B}{d^n}. \quad (1.74)$$

Константу B определяют из условия, что потенциальная энергия взаимодействия каждого из ионов, находящегося от другого на равновесном расстоянии d в идеальном кристалле, минимальна. Для нахождения местоположения минимума нужно взять производную по расстоянию d и приравнять ее нулю:

$$\frac{\partial(\Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{отт}})}{\partial d} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} A + \frac{nB}{d^{n+1}} = 0. \quad (1.75)$$

Решая уравнение (1.75), несложно определить константу B :

$$B = -\frac{z_1 z_2 e^2 d^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} A. \quad (1.76)$$

Подставляя уравнение (1.76) в (1.74), с учетом (1.68) получаем уравнение для энергии кристаллической решетки в расчете на выбранный центральный ион. Для пересчета на 1 моль необходимо умножить полученное выражение на число Авогадро N_A . Если изначально в качестве центрального иона был выбран катион, то аналогично необходимо учесть еще и все анионы. В случае NaCl (заряды ионов одинаковы) можно просто умножить результат на два. С другой стороны, каждое парное взаимодействие в предложенном расчете учтено дважды – первый раз, когда данный ион являлся центральным, а другой находился в координационной сфере, и второй раз, когда прежде находящийся в координационной сфере ион становился центральным, а бывший центральным оказывался теперь в координационной сфере. Поэтому результат необходимо поделить на два. Таким образом, для выбранного примера NaCl получаем конечную формулу для расчета энергии кристаллической решетки:

$$\Delta G_{\text{кр.реш}} = \frac{z_1 z_2 e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 d} A \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.77)$$

Значения константы n обычно рассчитывают из данных по сжимаемости кристаллов по формуле

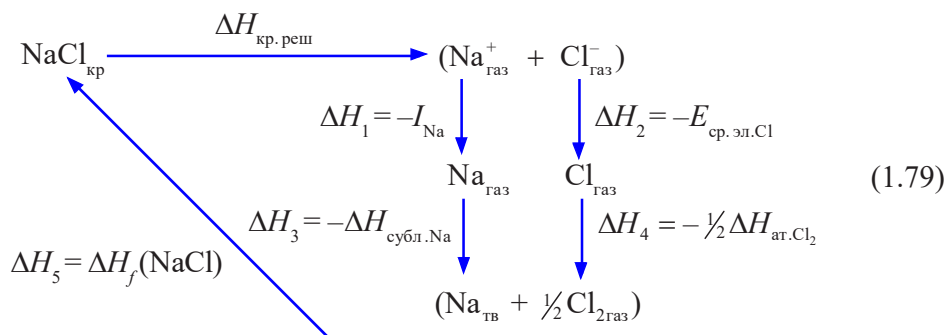
$$n = 1 + \frac{18d_0^4}{\beta A e^2}, \quad (1.78)$$

где β – коэффициент сжимаемости, $\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$. Для NaCl $n = 7.5$. Обычно значение n варьируется от 5 до 12. Расчет по формуле (1.77) показывает, что для хлорида натрия энергия кристаллической решетки составляет 762 кДж/моль.

1.3.2. Цикл Борна–Габера

для расчета энтальпии кристаллической решетки

Теплоту разрушения кристаллической решетки NaCl можно рассчитать, используя следующий термодинамический цикл:



В соответствии с тем, что суммарная теплота циклического процесса равна нулю, несложно выразить изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки:

$$\Delta H_{\text{кр.реш}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5). \quad (1.80)$$

За значение ΔH_1 в первом приближении можно взять первый потенциал ионизации атома натрия (I_{Na}) с обратным знаком, а за значение ΔH_2 – энергию сродства к электрону атома хлора ($E_{\text{ср.эл.Сl}}$), также с противоположным знаком; ΔH_3 соответствует теплоте конденсации газообразного натрия (или теплоте сублимации Na с обратным знаком); ΔH_4 – тепловому эффекту процесса рекомбинации атомов хлора в молекулу в расчете на один атом (или половине теплоты атомизации молекулы Cl_2 ($\Delta H_{\text{ат.Сl}_2}$) с обратным знаком); ΔH_5 равно тепловому эффекту реакции взаимодействия металлического натрия с газообразным хлором ($\Delta H_{f, \text{NaCl}}$). Все эти величины поддаются экспериментальному определению, а их значения могут быть найдены в справочниках:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{кр.реш}} &= I_{\text{Na}} + E_{\text{ср.эл.Сl}} + \Delta H_{\text{субл.На}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{ат.Сl}_2} - \Delta H_{f, \text{NaCl}} = \\
 &= 772 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned} \quad (1.81)$$

Произведение $T\Delta S$ для рассматриваемого процесса при 25 °С составляет примерно 15 кДж/моль. Тогда можно рассчитать энергию кристаллической решетки NaCl:

$$\Delta G_{\text{кр.реш}} = \Delta H_{\text{кр.реш}} - T\Delta S_{\text{кр.реш}} = 757 \text{ кДж/моль}, \quad (1.82)$$

которая хорошо согласуется с полученным ранее значением по уравнению (1.77) в модельном методе Борна.

1.4. Явление сольватации ионов

1.4.1. Влияние электролита на состояние растворителя

Явление сольватации заключается в том, что ионы в растворе вступают во взаимодействие с молекулами растворителя, образуя сольватированные частицы, которые, перемещаясь в растворе, нарушают структуру растворителя. По мнению *К. П. Мищенко*, под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе. Структура жидкостей существенно зависит от теплового движения составляющих ее частиц. Для определения ближней упорядоченности одноатомных жидкостей используют кривые радиального распределения атомов, вычисленные на основании результатов изучения рассеяния рентгеновских лучей (рис. 1.4). Начало координат располагается в центре произвольно выбранного атома. По оси абсцисс откладывается расстояние, а по оси ординат – величина $4\pi r^2 \rho(r)$, где $\rho(r)$ – такая функция радиального распределения, при которой элемент площади под полученной кривой $4\pi r^2 \rho(r)$ дает среднее число атомов, находящихся на расстоянии от r до $(r + dr)$ от выбранного атома. При условии пренебрежения собственными размерами частиц (они представляются материальными точками) и беспорядочном распределении кривая имеет вид параболы $4\pi r^2 \rho_0$, т. е. количество частиц пропорционально площади сферы с радиусом r , а ρ_0 представляет среднюю атомную плотность жидкости (количество атомов на единице площади). Однако на расстояниях, соизмеримых с размерами атомов, пренебрегать их размерами не следует. Существование максимумов указывает на наличие в жидкостях предпочтительных расстояний, т. е. на существование определенной структуры (ближнего порядка). Как правило, кривые радиального распределения вещества в жидком состоянии отчасти повторяют кривые распределения вещества в твердом состоянии. На рис. 1.4 радиальное распределение в твердом теле представлено в виде отрезков, длина которых указывает на число атомов в координационной сфере, а абсцисса – на межатомное расстояние. Кривая радиального распределения в жидкости вблизи центрального атома представляет собой размытую кривую распределения в твердом теле.

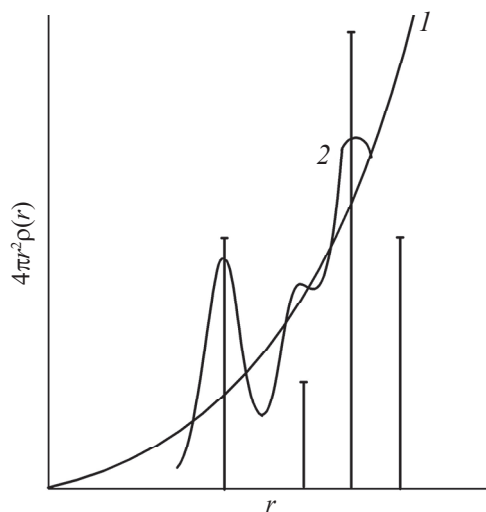


Рис. 1.4. Кривая радиального распределения для жидкого свинца вблизи температуры плавления:

1 — беспорядочное распределение; 2 — реальное распределение; вертикальные прямые — распределение атомов в кристаллическом состоянии

Особенности свойств жидкой воды прежде всего определяются строением ее молекул. Молекула воды имеет четыре полюса зарядов, расположенных в вершинах тетраэдра (рис. 1.5). Рентгеновские исследования льда показали, что в нем молекулы расположены так, что они соприкасаются разными полюсами. При этом каждая молекула окружена четырьмя другими. Ядра кислорода расположены так же, как в структуре тридимита.

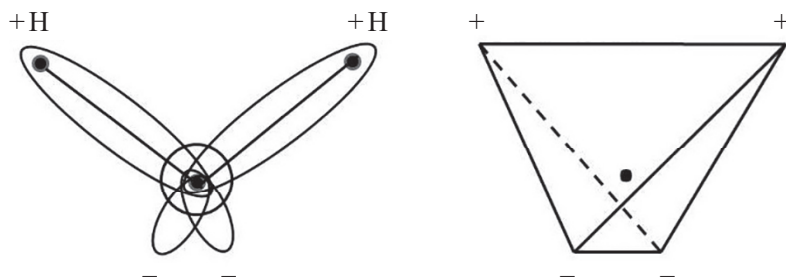


Рис. 1.5. Структура молекулы воды

Расстояние между ближайшими молекулами составляет 2.76 \AA . Структура льда ажурна, в ней имеются пустоты, размеры которых больше, чем размеры самих молекул воды. Увеличение плотности воды при плавлении льда объясняется тем, что молекулы попадают в пустоты. Однако и структура жидкой воды, по результатам исследований и расчетов *Бернала* и *Фаулера*, далека от плотнейшей. Ажурность структуры льда и воды объясняется в зна-

чительной степени образованием водородных связей между молекулами воды, которые сохраняются при плавлении. Даже при температуре 80 °С разрушается только 20 % водородных связей.

Исследования самодиффузии молекул воды и ионов в растворах солей показали, что находящиеся в растворе ионы не только гидратируются, но и изменяют структуру окружающих их молекул воды. Установлено, что коэффициент самодиффузии воды в растворах солей выше, чем в чистой воде. Это является следствием того, что ион, образуя гидратную оболочку, разрушает структуру ближайших к нему слоев воды. Происходит, с одной стороны, как бы «замораживание» молекул воды в гидратной оболочке, а с другой стороны, как бы «плавление» близлежащих слоев воды. *К. П. Мищенко* с сотрудниками исследовали относительные парциальные молярные энтропии воды в растворах многих хлоридов в широком диапазоне концентраций (0–7 М) и температур (6–50 °С). Было установлено, что при низких температурах энтропия при переходе от чистой воды к растворам увеличивалась, т. е. вторжение ионов нарушало близкую к ледяной структуру воды. Напротив, при высоких температурах появление ионов упорядочивало структуру воды, и энтропия уменьшалась.

1.4.2. Энергия и энтальпия сольватации

Энергия сольватации (ΔG_s) представляет собой выигрыш энергии, который получается при перенесении моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель. Аналогичным образом можно ввести понятие теплоты гидратации. Эти составляющие были представлены в виде отдельной стадии термодинамического цикла (1.63) в § 1.2.

Оценка энергии и энтальпии сольватации из экспериментальных данных

Располагая достаточно надежными значениями энергии и энтальпии кристаллической решетки, можно рассчитать энергию и тепловой эффект перевода ионов соли из бесконечности в вакууме в растворитель, т. е. энергию и теплоту сольватации. Экспериментальным путем можно определить *теплоту растворения* ($\Delta H_{\text{раств}}$) соли в достаточно большом объеме растворителя, таком, чтобы дальнейшее разбавление его не сопровождалось тепловым эффектом. Более точно эта величина находится путем экстраполяции тепловых эффектов растворения соли, наблюдаемых при образовании растворов различной концентрации, на концентрацию, равную нулю. Возьмем в качестве примера термодинамический цикл (1.63), приведенный в § 1.2. Из условия, что сумма теплот всех этапов циклического процесса равна нулю, следует:

$$\begin{aligned} \Delta H_s(\text{NaCl}) &= \Delta H_s(\text{Na}^+) + \Delta H_s(\text{Cl}^-) = \\ &= \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{кр. реш}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

Сравнение значений теплот гидратации галогенидов щелочных металлов показало, что чем меньше порядковый номер катиона и аниона, тем больше теплота гидратации. С ростом порядкового номера аниона при неизменном катионе теплота гидратации уменьшается от фторидов к иодидам. То же самое можно сказать и об изменении теплоты гидратации с ростом порядкового номера катиона при неизменном анионе. Такая закономерность объясняется увеличением радиусов ионов при неизменном заряде. Из сопоставления теплот гидратации галогенидов металлов разной валентности вытекает, что теплота гидратации растет с увеличением заряда иона.

Теплота сольватации соли представляет собой сумму теплот сольватации катиона и аниона. Поскольку теплота растворения получена для случая образования бесконечно разбавленного раствора, в котором нет взаимодействия ионов друг с другом, постольку и теплота сольватации должна быть суммой индивидуальных, независимых друг от друга теплот сольватации катионов и анионов. Это подтверждается тем, что разность теплот сольватации двух солей с одинаковыми катионами и двумя разными анионами (или наоборот) приблизительно постоянна. Например:

$$\Delta H_s(\text{LiF}) - \Delta H_s(\text{LiCl}) = 34.6 \text{ ккал/моль}, \quad (1.84)$$

$$\Delta H_s(\text{NaF}) - \Delta H_s(\text{NaCl}) = 33.4 \text{ ккал/моль}, \quad (1.85)$$

$$\Delta H_s(\text{KF}) - \Delta H_s(\text{KCl}) = 33.6 \text{ ккал/моль} \quad (1.86)$$

или

$$\Delta H_s(\text{NaCl}) - \Delta H_s(\text{KCl}) = 19.0 \text{ ккал/моль}, \quad (1.87)$$

$$\Delta H_s(\text{NaBr}) - \Delta H_s(\text{KBr}) = 20.1 \text{ ккал/моль}, \quad (1.88)$$

$$\Delta H_s(\text{NaI}) - \Delta H_s(\text{KI}) = 18.2 \text{ ккал/моль}. \quad (1.89)$$

Интересно было бы знать *теплоты сольватации* отдельных ионов. Однако невозможно провести эксперимент по внесению только одного сорта ионов без одновременного внесения противоположно заряженных для сохранения электронейтральности системы. Оценку можно было бы провести, если каким-то образом получить теплоту сольватации хотя бы одного из ионов, что послужило бы точкой отсчета. В свое время было предложено разделить теплоту гидратации KCl поровну и далее с использованием значения теплоты сольватации для ионов K^+ и Cl^- произвести расчет для всех остальных ионов. Это предложение основывалось на том, что ионы калия и хлора имеют полностью изоэлектронные оболочки. Погрешность такого подхода связана с тем, что радиус иона калия меньше радиуса иона хлора. *Бернал* и *Фаулер* положили в основу разделения равенство теплот гидратации ионов калия и фтора, учитывая, что их радиусы близки между собой: $r_{\text{K}^+} \approx r_{\text{F}^-} \approx 1.33 \text{ \AA}$, а внешние электронные оболочки изоэлектронны. *Латимер*,

Питцер и *Сланский* предложили следующий метод расчета: они откладывали разности теплот гидратации таких пар ионов, как Γ^- и Br^- , Γ^- и Cl^- , Γ^- и F^- , а также Cs^+ и Rb^+ , Cs^+ и K^+ , Cs^+ и Na^+ , Cs^+ и Li^+ (полученные аналогично тому, как это проиллюстрировано в уравнениях (1.84) – (1.89)), в зависимости от величины $1/r$, где r – кристаллографический радиус вычитаемых ионов. Было найдено, что линейная зависимость этих разностей от $1/r$ получается, если кристалло-графический радиус анионов увеличить на 0.01 нм, а катионов – на 0.085 нм. Затем суммарная теплота гидратации CsI была разделена таким образом, чтобы обе зависимости совпадали между собой. Эти значения теплот гидратации Cs^+ и Γ^- и положены в основу разделения. Позже *Фервеем*, *Кондратьевым* и *Соколовым* были предложены несколько иные, но, по сути, сходные с вышеописанным методы, в основе которых лежит зависимость величины ΔH_s от радиуса r , которая может быть представлена уравнением

$$\Delta H_s = C/(r + \Delta) + \beta, \quad (1.90)$$

где C , Δ и β – константы, причем значение постоянной C одинаково как для катионов, так и для анионов.

Основываясь на особенностях строения молекулы воды, *К. П. Мищенко* конкретно для водных растворов обосновал выбор в качестве основы для разделения равенство теплот гидратации ионов Cs^+ и Γ^- . Молекулы воды благодаря асимметрии своих диполей могут подходить ближе к анионам, чем к катионам. Фактор асимметрии, определенный на основании различных моделей воды, лежит в пределах 0.22–0.28 Å. Для того чтобы минимально возможные расстояния между центрами положительных и отрицательных ионов с центром диполя воды совпадали, необходимо, чтобы радиус аниона был больше радиуса катиона на удвоенное значение этой величины. Радиус иона йода примерно на 0.55 Å больше радиуса иона цезия и таким образом компенсирует наблюдаемую асимметрию диполя воды.

Метод, предложенный *Фервеем*, был развит в работах *Н. А. Измайлова* (рис. 1.6). Так как с увеличением ионного радиуса r или с уменьшением обратной величины $1/r$ теплоты сольватации стремятся к нулю, то сумма теплот сольватации ионов электролитов с одним и тем же катионом M_1^+ , но с различными анионами A^- при увеличении радиуса аниона должна стремиться к $\Delta H_s(\text{M}_1^+)$:

$$\lim_{1/r_{\text{A}^-} \rightarrow 0} (\Delta H_s(\text{M}_1^+) + \Delta H_s(\text{A}^-)) \rightarrow \Delta H_s(\text{M}_1^+). \quad (1.91)$$

К тому же пределу будет стремиться и разность теплот сольватации двух катионов, если радиус одного из них (например, второго) будет увеличиваться:

$$\lim_{1/r_{\text{M}_2^+} \rightarrow 0} (\Delta H_s(\text{M}_1^+) - \Delta H_s(\text{M}_2^+)) \rightarrow \Delta H_s(\text{M}_1^+). \quad (1.92)$$

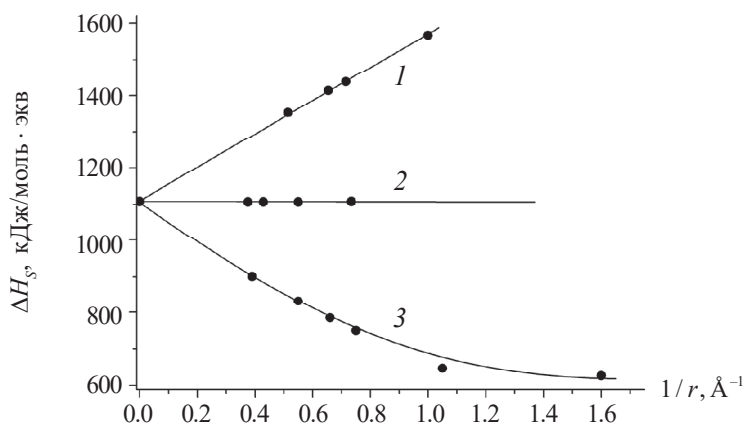


Рис. 1.6. Определение теплоты (энергии) гидратации иона водорода по методу Измайлова (экстраполяцией):

- 1 – зависимость суммарной теплоты гидратации кислот от радиуса аниона;
 2 – зависимость разности теплот гидратации кислот и их солей от радиуса катиона соли;
 3 – зависимость среднего значения сумм и разностей теплот гидратации кислот и их солей от среднего радиуса $r_{\text{ср}}$ катиона и аниона соли,

средний радиус определяется из соотношения:
$$\frac{1}{r_{\text{ср}}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r_{\text{M}_2^+}} + \frac{1}{r_{\text{A}^-}} \right)$$

Таким образом, если построить график в координатах $(\Delta H_s(\text{M}_1^+) + \Delta H_s(\text{A}^-))$ или $(\Delta H_s(\text{M}_1^+) - \Delta H_s(\text{M}_2^+))$ от $1/r$ и экстраполировать кривые на нулевое значение по оси абсцисс: $1/r_{\text{A}^-} = 0$ или $1/r_{\text{M}_2^+} = 0$, то отрезок на оси ординат должен отвечать значению $\Delta H_s(\text{M}_1^+)$.

В настоящее время имеется множество экспериментальных данных о теплотах гидратации солей, которые совпадают между собой в пределах десятых долей процента. В то же время данные для отдельных ионов сильно различаются между собой, и это не результат экспериментальных ошибок, а следствие разных методов стандартизации. Вероятно, наиболее надежными являются данные о теплотах, энтропиях и энергиях сольватации, полученные школами Мищенко, Капустинского, Яцимирского и Измайлова.

1.4.3. Теоретический расчет энергии и теплоты гидратации по методу непрерывной среды (метод Борна)

Одна из первых попыток теоретически рассчитать энергию и теплоту сольватации отдельных ионов принадлежит *М. Борну* (1882–1970). Согласно его модели, ион рассматривается как заряженный шарик радиуса r_i , а растворитель – как сплошная среда с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = D\varepsilon_0$, где D – диэлектрическая постоянная, ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме.

Процесс переноса заряженного шарика из вакуума в среду разбивается на три этапа: 1) разряд шарика в вакууме; 2) перенос незаряженного шарика из вакуума в растворитель; 3) зарядение шарика в среде растворителя (рис. 1.7). Поскольку в качестве основных принимаются силы электростатического взаимодействия, а значит, производится расчет работы электрических сил, то работа на втором этапе равна нулю.

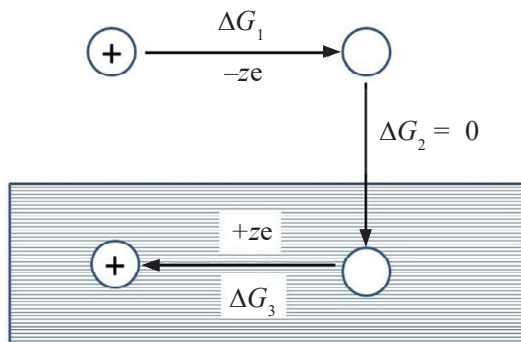


Рис. 1.7. Схема для расчета энергии сольватации иона по модели Борна

Согласно закону Кулона, сила взаимодействия зарядов q_1 и q_2 , находящихся в среде с диэлектрической постоянной D на расстоянии r , равна:

$$F_{\text{Кул}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 D r^2}. \quad (1.93)$$

Напряженность поля (X) – это сила, которая действует на единичный заряд (например, $q_2 = 1$), находящийся в рассматриваемой среде на расстоянии r от заряда q_1 . Тогда напряженность поля, создаваемая зарядом q в среде с диэлектрической постоянной D , можно представить следующим образом:

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D r^2}. \quad (1.94)$$

Кроме приведенного выше определения, напряженность поля представляет собой изменение потенциала на единичном расстоянии:

$$X = -\frac{d\phi}{dx}. \quad (1.95)$$

Отсюда следует, что потенциал на поверхности сферы радиуса r_i можно рассчитать следующим образом:

$$\phi = -\int_{\infty}^{r_i} X dr = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D r^2} dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D r_i}. \quad (1.96)$$

Изменение энергии Гиббса при совершении электрической работы может быть вычислено по формуле

$$\Delta G = - \int \varphi dq. \quad (1.97)$$

Тогда работа по разряжению шарика в вакууме равна:

$$\Delta G_1 = - \int_{z_i e}^0 \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_i} dq = - \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i}. \quad (1.98)$$

А работу по заряджению шарика в среде растворителя можно выразить уравнением

$$\Delta G_3 = - \int_0^{z_i e} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D r_i} dq = \frac{(z_i e)^2}{8\pi D \epsilon_0 r_i}. \quad (1.99)$$

Суммируя изменение энергии Гиббса на первом и третьем этапах и домножая результат на число Авогадро для пересчета на 1 моль ионов, получаем:

$$\Delta G_s = - \frac{(z_i e)^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \cdot \left(1 - \frac{1}{D}\right). \quad (1.100)$$

Воспользовавшись уравнением Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta H_s = \Delta G_s - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G_s}{\partial T} \right)_p, \quad (1.101)$$

из уравнения (1.100) несложно получить формулу для энтальпии сольватации:

$$\Delta H_s = - \frac{(z_i e)^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \cdot \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_p \right). \quad (1.102)$$

Уравнение (1.102) называют *уравнением Борна–Бьеррума*.

Таким образом, по *теории Борна* энергия сольватации иона определяется его зарядом и размерами, а также диэлектрической постоянной растворителя.

Так как электролиты диссоциируют за счет энергии сольватации, то если признать представления Борна справедливыми, диссоциирующая способность растворителя и его диэлектрическая постоянная должны находиться между собой в прямой зависимости. Эта закономерность была обнаружена в 1903 г. *П. И. Вальденом* (1863–1957) еще до появления теории сольватации Борна. Для ряда тетразамещенных ионов аммония Вальденом было установлено эмпирическое правило:

$$D \sqrt[3]{V_\alpha} = \text{const}, \quad (1.103)$$

где V_α – разведение, необходимое для достижения определенной степени диссоциации α , одинаковой для всех сравниваемых растворов (табл. 1.2).

Следует отметить, что правило Вальдена имеет ограниченную применимость и может быть использовано только для электролитов, образованных достаточно крупными ионами.

Т а б л и ц а 1.2

Связь между диэлектрической постоянной растворителя и его диссоциирующим действием для растворов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Cl}$

Растворитель	D	$V_{\alpha = 0.83}$	$D\sqrt[3]{V_{\alpha = 0.83}}$
Вода	81.7	32	254
Нитрометан	40	200	234
Метанол	32.5	400	240
Ацетилацетон	26	1000	260
Анисовый альдегид	15.5	3100	226

Расчеты энергии и энтальпии сольватации, произведенные по методу Борна с использованием кристаллохимических радиусов ионов, привели к значениям, значительно отличающимся от вычисленных с использованием экспериментально определенных величин. Например, энтальпии гидратации ионов хлорида натрия, рассчитанные по формуле Борна–Бьеррума (1.102), равны: $\Delta H_s(\text{Na}^+) = -371$ кДж/моль, $\Delta H_s(\text{Cl}^-) = -689$ кДж/моль, что в сумме составляет -1060 кДж/моль, а значение, полученное с использованием экспериментальных данных, равно -751 кДж/моль. Погрешности в разделении теплот гидратации между катионом и анионом здесь не играют роли, так как речь идет о суммарной теплоте гидратации. Такие расхождения можно объяснить рядом допущений, которые сделаны при выводе. При расчете принималось, что радиусы ионов в растворах равны кристаллохимическим радиусам. Последние представляют собой эффективные радиусы, зависящие от типа решетки, и их использование для ионов, находящихся в среде растворителя, привносит определенные погрешности. Другая ошибка связана с тем, что в теории Борна диэлектрическая постоянная раствора отождествляется с диэлектрической постоянной чистого растворителя, что находится в противоречии с опытом. Действительно, попадая в среду растворителя, ион ориентирует определенным образом дипольные молекулы последнего, что должно оказывать заметное влияние на диэлектрическую проницаемость системы.

Тем не менее можно отметить, что в целом уравнения Борна и Борна–Бьеррума позволяют проследить общие закономерности изменения энергии и теплоты сольватации в рядах электролитов в одном и том же растворителе

и/или одного электролита в различных растворителях (табл. 1.3). *Теплота (энергия) сольватации* прямо пропорциональна заряду иона и обратно пропорциональна его радиусу и, как правило, тем больше, чем больше диэлектрическая постоянная растворителя.

Т а б л и ц а 1.3

**Теплоты сольватации некоторых галогенидов металлов
в различных растворителях,
определенные по данным ЭДС гальванических элементов, кДж/моль**

Растворитель	LiCl	NaCl	NaBr	NaI	KI	CdCl ₂	ZnCl ₂
H ₂ O ($D = 81$)	797	705	684	647	572	2422	2677
CH ₃ OH ($D = 32.6$)	781	684	664	634	563	2339	2602
C ₂ H ₅ OH ($D = 25.2$)	789	668	651	618	547	2330	2577

Первые попытки усовершенствовать формулу Борна были сделаны Уэббом. Он ввел в нее поправки на уменьшение диэлектрической постоянной раствора вблизи иона и работу сжатия растворителя при введении электролита (явление электрострикции).

Если в чистый растворитель с диэлектрической постоянной D_0 ввести электролит, то часть молекул растворителя будет ориентироваться в электрическом поле, создаваемом зарядами ионов электролита. Диэлектрическая постоянная растворителя должна при этом уменьшаться, так как некоторые из его молекул окажутся ориентированными вокруг ионов и сделаются пассивными по отношению к внешнему полю. Поэтому диэлектрическая постоянная раствора ниже, чем исходного растворителя, причем она достигает наименьшего значения в непосредственной близости от иона. Для ионов разных размеров с одинаковым зарядом уменьшение диэлектрической постоянной будет тем заметнее, чем меньше радиус иона, так как плотность заряда на поверхности малого иона будет больше. В соответствии с этим Уэбб предложил использовать в формуле Борна значение диэлектрической постоянной D_r , которое является функцией радиуса растворенного иона и которое всегда меньше, чем диэлектрическая постоянная чистого растворителя.

Второй эффект, принятый во внимание Уэббом, связан с явлением электрострикции, т. е. сжатия раствора по отношению к чистому растворителю при внесении в него заряженных ионов. В результате электростатического взаимодействия (притяжения) ионов с дипольными молекулами растворителя объем раствора становится меньше, чем сумма объемов чистого растворителя и растворенного вещества. Работа сжатия сопровождается изменением внутренней энергии системы.

Учет обоих эффектов приводит к тому, что значения энергий и теплот гидратации, вычисленные по формуле Борна–Уэбба, уменьшаются и приближаются к опытным результатам. Однако в теории Уэбба растворитель по-прежнему рассматривается как непрерывная среда и не учитывается ни строение его молекул, ни структура жидкости. Между тем эти свойства растворителя могут в ряде случаев иметь большее значение, чем величина диэлектрической постоянной.

1.4.4. Развитие модельных методов расчета энергии и теплоты гидратации

Дальнейшее развитие методов расчета энергии и теплоты гидратации было направлено на учет более тонких эффектов взаимодействия между ионами и молекулами растворителя, а также свойств и особенностей растворителя. *Ван Аркель* и *де Бур* предложили разделить энергию гидратации на два слагаемых, одно из которых отвечает энергии образования первого гидратного слоя, а другое – дальнейшему процессу гидратации. Вычисление энергии гидратации было проведено ими при помощи следующего цикла (рис. 1.8):

1. На первом этапе из растворителя (воды) испаряется n молекул, необходимых для формирования первого гидратного слоя (в зависимости от радиуса иона чаще всего числа гидратации n принимают значения 4, 6 или 8). Затраты энергии на процесс испарения n молекул воды можно оценить как $n\lambda$, где λ – скрытая теплота испарения одной молекулы воды.

2. На втором этапе испарившиеся n молекул воды взаимодействуют в газовой фазе с ионом, образуя гидратированный первичным слоем растворителя ион с радиусом r_a . Выделяющаяся в этом процессе энергия (γ) складывается из электростатической энергии взаимодействия диполей с ионом, энергии притяжения и отталкивания диполей между собой, энергии наведения индуцированных диполей и борновской энергии упругого отталкивания.

3. На третьем этапе образовавшуюся частицу с радиусом r_a ($r_a = r_i + 2r_w$, где r_i – кристаллохимический радиус иона; r_w – радиус молекулы воды) переносят в раствор, а выделяющаяся в результате этого процесса энергия рассчитывается по формуле Борна–Уэбба:

$$-\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_a} \cdot \left(1 - \frac{1}{D_{r_a}}\right). \quad (1.104)$$

Энергия гидратации в пересчете на 1 моль ионов представляет собой алгебраическую сумму всех трех составляющих энергетических эффектов:

$$\Delta G_S = N_A \cdot \left[n\lambda + \gamma - \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_a} \cdot \left(1 - \frac{1}{D_{r_a}}\right) \right]. \quad (1.105)$$

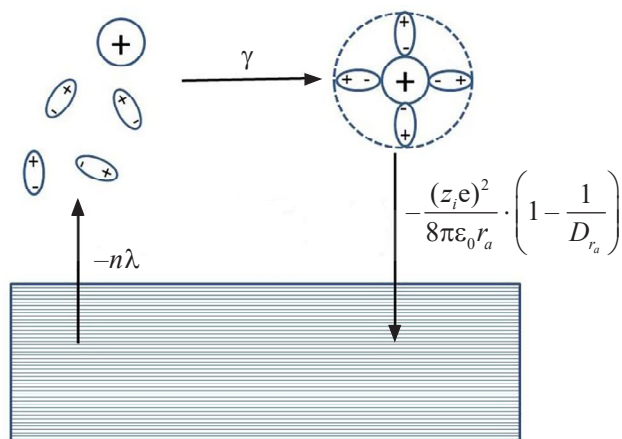


Рис. 1.8. Схема расчета энергии гидратации по модели ван Аркеля – де Бура

Этот метод расчета приводит к лучшему совпадению результатов с опытными данными, так как энергия образования первого гидратного слоя вычисляется при учете взаимодействий между ионом и полярными молекулами воды в газовой фазе, иными словами, вне жидкой фазы. Такой подход при рассмотрении процесса образования первого гидратного слоя позволяет отказаться от представлений о растворителе как о непрерывной среде и учесть свойства отдельных молекул воды (их дипольные моменты, поляризуемость и т. п.). На последней стадии цикла в воду вносится частица (первично гидратированный ион) со значительно большим радиусом по сравнению с радиусом исходного иона. Возмущения, вызванные введением такого первично гидратированного иона в воду, будут меньшими вследствие значительно меньшей плотности заряда на поверхности этой частицы, и применение формулы (1.104) привнесет значительно меньшую погрешность, чем в методе Борна.

Еще одно направление теоретических работ по совершенствованию расчетов теплоты гидратации связано с исследованиями Бернала и Фаулера о природе и структуре воды и льда (1935). Основные положения их исследований, касающиеся особенностей воды, уже были представлены в п. 1.4.1. Здесь упомянем лишь тот факт, что жидкая вода сохраняет частичные остатки кристалличности при комнатной температуре и выше, что, несомненно, будет оказывать влияние на энергетику процесса гидратации при внесении иона в среду растворителя. Их идеи были использованы в методе Эли и Эванса (1938). В основу расчетов положен следующий цикл (рис. 1.9):

1. Удаление фрагмента с тетраэдрической структурой воды из растворителя в газовую фазу. Энергетические затраты этого процесса могут быть оценены как энергия взаимодействия молекул тетраэдра с окружающей жид-

костью L_t , взятая с обратным знаком. При этом полагают, что полость в среде растворителя, образовавшаяся при удалении тетраэдра, остается свободной.

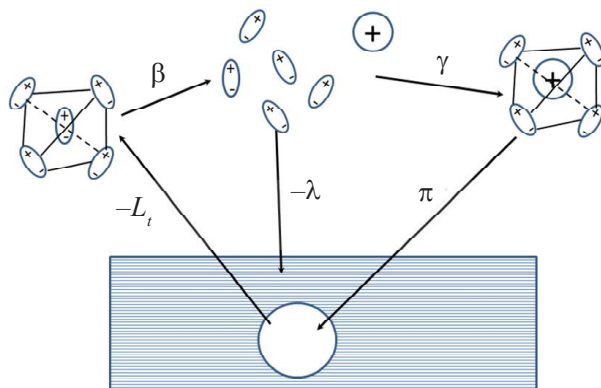


Рис. 1.9. Схема расчета энергии гидратации по модели Эли и Эванса

2. Разрушение тетраэдрического фрагмента воды в газовой фазе на пять свободных молекул. Энергия, необходимая для разрушения связей между молекулами воды в тетраэдре, обозначается как β .

3. Возникновение первичного гидратного слоя молекул воды вокруг иона из четырех образовавшихся молекул воды в форме тетраэдра, сопровождающееся энергетическими эффектами, о которых говорили ранее при описании второго этапа в методе ван Аркеля – де Бура (γ).

4. Возвращение вновь образовавшегося тетраэдра, в котором одна молекула воды замещена на ион, в полость, оставшуюся в растворителе свободной после удаления исходного тетраэдра. Изменение энергии системы в этом процессе (π), связанном с переориентацией молекул воды в слое, ближайшем к тетраэдру, может иметь разные знаки. Это будет зависеть от изменения размеров тетраэдра и переориентации образующих его молекул, а также взаимодействия тетраэдра с окружающими молекулами, которое будет другим в связи с появлением у него результирующего заряда.

5. Возвращение оставшейся после разрушения тетраэдра в газовой фазе пятой молекулы воды в раствор. Энергетический эффект этого процесса обратен по знаку скрытой теплоте испарения молекулы ($-\lambda$).

Суммируя вклады каждого из этапов цикла и умножая сумму на число Авогадро для пересчета на моль ионов, энергию гидратации по Эли и Эвансу определяют по формуле

$$\Delta G_S = N_A \cdot [-L_t + \beta + \gamma + \pi - \lambda]. \quad (1.106)$$

Разность значений соответствующих энергетическим вкладам процессов (4) и (1), т. е. возврат в оставшуюся полость в растворителе заряженной

частицы и извлечение тетраэдра из воды, рассчитывается по формуле Борна, с учетом изменений энергии (δ) за счет возможных изменений размера и ориентации диполей в тетраэдре:

$$\pi - L_t = -\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_a} \cdot \left(1 - \frac{1}{D_{r_a}}\right) - \delta. \quad (1.107)$$

Такой подход позволил учесть особенность строения растворителя (воды), однако он содержит много допущений, например, ограничивает число гидратации значением 4, учитывает только кулоновские силы взаимодействия.

1.4.5. Реальная и химическая энергии сольватации

После того как были рассмотрены возможные полуэкспериментальные и модельные способы определения энергии (теплоты) сольватации, логично было бы провести сравнение получаемых значений. Однако прежде чем сделать это, рассмотрим, насколько корректно такое сравнение.

Очевидно, что перенос заряженного иона из вакуума в растворитель означает неизбежное пересечение заряженной частицей границы раздела фаз «вакуум–растворитель». Это означает, что помимо *химической работы*, связанной с внесением частицы i -сорта в фазу растворителя, будет совершаться и *электрическая работа* по преодолению зарядом (который несет на себе частица) скачка потенциала на границе раздела фаз (так называемого *поверхностного потенциала* χ). Во всех экспериментальных методах, результаты которых позволяют рассчитать энергию (энтальпию) сольватации, регистрируется совокупный эффект, включающий в себя вклады, полученные за счет химической и электрической работ. Этот результат называют *реальной энергией (энтальпией) сольватации*, $\Delta G_S^{(\text{реал})}$. В качестве одного из примеров расчета этой величины по экспериментально определяемым параметрам служит метод, предложенный А. Н. Фрумкиным.

Рассмотрим систему, представляющую собой металл М, погруженный в раствор собственной соли в состоянии электрохимического равновесия (рис. 1.10).

В условиях равновесия работа по переносу иона M^{z+} через границу «металл–раствор» равна нулю. Разность электрических потенциалов между точкой 1 вблизи металла и точкой 2 вблизи раствора (вольт-потенциал «металл–раствор», $\Delta\Psi_{M-P}$) может быть измерена, так как эти точки находятся в одной фазе.

Представим следующий циклический процесс:

а) переведем 1 моль атомов металла из кристаллической решетки в вакуум в точку, расположенную в непосредственной близости от поверхности, что потребует затраты энергии $\Delta G_{\text{субл}}$;

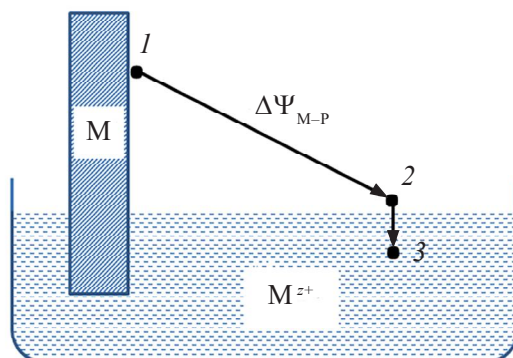


Рис. 1.10. Схема для расчета реальной энергии сольватации иона

б) ионизируем эти атомы металла в точке 1 ($M \rightarrow M^{z+} + ze$) вблизи поверхности металла, затратив на это работу $\Delta G_{\text{ион}}$;

в) получившиеся в процессе ионизации электроны внесем обратно в металл; энергетический вклад этого процесса ($-z\omega_e$) будет соответствовать работе выхода z электронов с обратным знаком;

г) переведем ионы металла M^{z+} из точки 1 в точку 2; электрическая работа такого процесса определяется как произведение заряда на градиент потенциала и может быть представлена следующим образом: $N_A ze \Delta \Psi_{M-P} = zF \Delta \Psi_{M-P}$, где $F = e \cdot N_A$ — число Фарадея;

д) перенесем 1 моль ионов металла, находящихся в точке 2, в раствор; энергетический эффект, соответствующий этому процессу, и есть так называемая *реальная энергия сольватации* ионов M^{z+} ($\Delta G_S^{(\text{реал})}$);

е) завершающей стадией цикла является перенос 1 моля ионов M^{z+} из раствора в металл, а в условиях электрохимического равновесия работа этого процесса равна нулю.

Суммарное изменение энергии системы в циклическом процессе равно нулю:

$$\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} - z\omega_e + zF \Delta \Psi_{M-P} + \Delta G_S^{(\text{реал})} = 0, \quad (1.108)$$

и, следовательно,

$$\Delta G_S^{(\text{реал})} = -\Delta G_{\text{субл}} - \Delta G_{\text{ион}} + z\omega_e - zF \Delta \Psi_{M-P}. \quad (1.109)$$

При расчете энергии сольватации в модельном методе Борна (метод непрерывной среды, п. 1.4.3) ион разряжался в вакууме, а затем обратно заряжался в среде растворителя. При этом заряд, снятый в вакууме, не переносился в фазу растворителя, а возникал как нечто имеющееся там по умолчанию. Определенная в ходе такого расчета энергия сольватации не содержит в своем составе работу по переносу заряда через поверхность раздела, а учитывает лишь химическое взаимодействие иона и диполей растворите-

ля. Изменение энергии Гиббса, обусловленное только взаимодействием ионов с диполями растворителя и отнесенное к молю ионов, называется химической энергией сольватации $\Delta G_s^{(\text{хим})}$.

Таким образом, реальная и химическая энергии сольватации отличаются на величину показателя работы по переносу заряда через поверхность раздела «растворитель – вакуум»:

$$\Delta G_s^{(\text{реал})} = \Delta G_s^{(\text{хим})} + zF\chi. \quad (1.110)$$

Экспериментально можно определить только значение $\Delta G_s^{(\text{реал})}$, в то время как скачок поверхностного потенциала χ и значение химической энергии сольватации $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ не поддаются опытному определению. Напротив, все модельные методы расчета позволяют рассчитать $\Delta G_s^{(\text{хим})}$, а значит, их сопоставление со значениями, определенными в эксперименте, возможно лишь с точностью до значения электрической работы по преодолению скачка потенциала на границе раздела «растворитель–вакуум», $zF\chi$. Следует, однако, заметить, что для электролита в целом, в силу электронейтральности, все слагаемые $z_i F \chi$ для его положительных и отрицательных ионов будут противоположны по знаку и равны по величине, т. е. должны взаимно компенсироваться. Это позволяет заключить, что для электролита в целом реальная и химическая энергии сольватации совпадают.

1.4.6. Энтропия сольватации и числа сольватации ионов

Определив значения энергии сольватации ΔG_s и энтальпии сольватации ΔH_s для электролита в целом, можно рассчитать *изменение энтропии* в процессе сольватации электролита:

$$\Delta S_s = \frac{\Delta H_s - \Delta G_s}{T}. \quad (1.111)$$

Практически для всех водных растворов электролитов при комнатной температуре изменение энтропии при гидратации величина отрицательная, что указывает на увеличении упорядоченности системы при внесении электролита в растворитель. Это проявляется, в частности, в почти линейном уменьшении диэлектрической постоянной электролита вплоть до 1–2 н растворов. Если рассматривать воду как систему, состоящую из квазикристаллических образований, распределенных в аморфной жидкости, то при введении первых порций электролита наиболее заметно проявляется их упорядочивающее действие – образование внутреннего сольватного (как бы «замороженного») слоя молекул воды, частичная ориентация молекул воды во внешнем сольватном слое, уменьшение свободного объема жидкости. Все эти эффекты охватывают главным образом преобладающую аморфную форму воды, связь между молекулами в которой ниже, чем в квазикристаллических образова-

ниях, и приводят к уменьшению энтропии. При возрастании концентрации электролита, когда значительная часть аморфной воды уже связана, в формирование гидратных оболочек вовлекаются квазикристаллические образования, их упорядоченность снижается, а энтропия возрастает.

Стандартная энтропия сольватации определяется как разность энтропии иона в растворе и в вакууме:

$$\Delta S_S^{(\text{иона})} = S_{\text{р-р}}^{(\text{иона})} - S_{\text{вакуум}}^{(\text{иона})}. \quad (1.112)$$

Для вычисления абсолютных значений энтропии ионов в растворе и вакууме используют модельные представления или эмпирические формулы. Так, например, значение $S_{\text{р-р}}^{(\text{иона})}$ может быть вычислено из данных об энтропии растворения ($\Delta S_{\text{раств}}^{(\text{иона})}$) и энтропии ионов в кристаллической решетке:

$$S_{\text{р-р}}^{(\text{иона})} = S_{\text{кристалл}}^{(\text{иона})} + \Delta S_{\text{раств}}^{(\text{иона})}. \quad (1.113)$$

В свою очередь, $\Delta S_{\text{раств}}^{(\text{иона})}$ оценивают из линейной зависимости от обратного радиуса ионов:

$$\Delta S_{\text{раств}}^{(\text{иона})} = A - (B / r), \quad (1.114)$$

где A и B – константы, зависящие от значения и знака заряда иона; r – радиус иона.

Энтропию ионов в кристаллической решетке можно оценить из следующих эмпирических уравнений.

Изменение энтропии при переходе из кристаллического состояния в газообразное рассчитывается так:

$$\Delta S_{\text{сублимации}}^{(\text{иона})} = 25.7 + 15(z^2 / r), \quad (1.115)$$

где z и r – заряд и радиус иона соответственно.

Энтропия газообразных ионов в стандартных условиях может быть оценена (по Заккуру) следующим образом:

$$\Delta S_{\text{вакуум}}^{(\text{иона})} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln M_i + 25.7, \quad (1.116)$$

где M_i – атомная масса иона.

Вычитая из уравнения (1.116) уравнение (1.115), получим *энтропию ионов в кристаллической решетке*:

$$\Delta S_{\text{кристалл}}^{(\text{иона})} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln M_i - 15(z^2 / r). \quad (1.117)$$

Используя предложенную схему, можно произвести оценку энтропии гидратации. Следует, однако, заметить, что энтропия гидратации не равна простой разности энтропии иона в газообразном состоянии и в растворе, так как стандартные состояния для газа (1 моль занимает объем пример-

но 22.4 л) и для раствора (1 моль в объеме 1 л) отличаются. Соответствующая поправка составляет 25.8 Дж/(моль · К).

Энтропии гидратации многоатомных ионов, как и простых, линейно зависят от $1/r$, но при одном и том же радиусе энтропия многоатомных ионов всегда выше. Это связано с частичной потерей свободы вращения при переносе многоатомного иона из газовой фазы в раствор.

Обсуждая строение сольватных оболочек ионов, Бокрис и Конвей (1954) выделили первичный и вторичный сольватные слои. В первый включены молекулы растворителя, прочно связанные с ионом и перемещающиеся вместе с ним. Во второй – все молекулы растворителя, состояние которых отличается от их состояния в чистом растворителе. Среднее число молекул растворителя, прочно связанных с одним ионом, называется *числом сольватации* (или *гидратации* – для водных растворов) – n_h . Различные методы определения чисел гидратации приводят к значениям, заметно отличающимся друг от друга.

В методе Улиха предполагается, что образование внутреннего гидратного слоя подобно процессу замерзания воды. Так как уменьшение энтропии при замерзании воды составляет 25.1 Дж/(моль · К), то число гидратации можно оценить следующим образом:

$$n_h = \frac{\Delta S_h^0}{25.1}. \quad (1.118)$$

Другой метод основан на изменении диэлектрической постоянной раствора с концентрацией электролита. Это изменение можно описать уравнением

$$D = D_0 - (\delta_+ + \delta_-)c, \quad (1.119)$$

где D и D_0 – диэлектрическая постоянная раствора и растворителя соответственно; δ_+ и δ_- – положительные коэффициенты для катиона и аниона. Полагая, что молекулы растворителя, образующие внутренний гидратный слой вокруг иона, не участвуют в процессе ориентации и поляризации, т. е. не дают вклада в значение диэлектрической постоянной раствора, можно записать:

$$D = D_0 - \frac{n_h M_w D_0}{1000}, \quad (1.120)$$

где M_w – молекулярная масса воды. Сумму коэффициентов $(\delta_+ + \delta_-)$ находят экспериментально для той области концентраций, где сохраняется линейная зависимость диэлектрической постоянной от концентрации. Разделение на составляющие для катионов и анионов проводят с привлечением дополнительных исследований.

Числа гидратации определяют также из измерений сжимаемости воды и раствора, подвижности ионов, скорости диффузии с использованием закона Стокса, термодинамически и т. д. Несмотря на имеющиеся отличия в числах

сольватации, определенных различными методами, можно заметить некоторую закономерность в их изменении. Числа сольватации увеличиваются с уменьшением радиуса ионов и ростом заряда, так как при этом увеличивается плотность заряда на поверхности ионов и, как следствие, происходит усиление электростатического притяжения с диполями растворителя.

Для объяснения процесса образования сольватных оболочек можно воспользоваться динамической теорией сольватации, предложенной О. Я. Самойловым. Все частицы раствора (ионы и молекулы растворителя) находятся в непрерывном хаотическом движении, которое осуществляется за счет периодических перескоков этих частиц на расстояния молекулярных размеров. Пусть τ_1 – среднее время, в течение которого ион находится в неподвижном состоянии, а τ_2 – время, необходимое, чтобы диполь растворителя, находящийся вблизи иона, порвал связь с другими диполями, изменил свою ориентацию и вошел в состав сольватной оболочки иона. Если $\tau_1 \gg \tau_2$, то молекулы растворителя успевают порвать водородную или диполь-дипольную связь с другими молекулами растворителя и войти в сольватную оболочку иона. В этих условиях ион окружает прочная сольватная оболочка и n_h равно координационному (максимально возможному по геометрическим соображениям) числу. Поскольку электрическое поле иона (на одинаковом расстоянии от него) тем сильнее, чем меньше радиус, то это характерно для небольших ионов. Так, например, результаты по сжимаемости водных растворов солей лития, по энтропии гидратации и по подвижности иона Li^+ дают среднее значение $n_h = 6$, соответствующее координационному числу иона лития. При условии $\tau_1 \ll \tau_2$ диполи растворителя в сольватной оболочке очень быстро меняются, а экспериментальное значение $n_h = 0$. Такой результат получается для ионов большого радиуса и малого заряда, например, для ионов Γ^- и Cs^+ . При сравнимых τ_1 и τ_2 числа сольватации принимают значения от 0 до n_h , причем различные методы в неодинаковой степени отражают процесс замены диполей в сольватной оболочке иона, и это приводит к заметному расхождению результатов для n_h .

1.5. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов

1.5.1. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов

В развитии теории растворов электролитов и теории газового агрегатного состояния просматривается некая аналогия. В том и другом случаях первоначально предполагалось, что система ведет себя подобно идеальной

и между образующими систему частицами силы взаимодействия отсутствуют. Приложение полученных на основе таких представлений законов к реальным системам давало неплохие результаты в тех случаях, когда взаимодействием можно было пренебречь, и приводило к значительным расхождениям между теорией и опытом тогда, когда силы взаимодействия оказывали существенное влияние на свойства. Начиная с некоторой концентрации в растворах электролитов необходимо учитывать электростатическое взаимодействие ионов. При увеличении концентрации может происходить перекрывание сольватных оболочек отдельных ионов, и электростатическое взаимодействие осложняется ион-дипольным взаимодействием. При сближении катиона и аниона может происходить ассоциация, при которой силы взаимодействия уже нельзя считать чисто электростатическими. Еще более сильные взаимодействия возникают при образовании комплексных ионов либо возникновении недиссоциированных молекул.

Всю совокупность взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций *активности* ионов. При этом, как и в растворах неэлектролитов, предполагается, что все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие не концентрации, а активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений. **А к т и в н о с т ь**, таким образом, представляет собой некую эффективную, или «исправленную», концентрацию, учитывающую все формы взаимодействий в системе. Поэтому активность можно представить как произведение концентрации на некоторый переменный фактор, называемый *коэффициентом активности* и включающий поправку на силы взаимодействия. Поскольку существуют различные способы выражения концентрации, то им соответствуют различные шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_c = fc, \quad a_m = \gamma m, \quad a_x = f^{(x)}x, \quad (1.121)$$

где c , m , x – молярная концентрация, моляльная концентрация и молярная доля соответственно; f , γ и $f^{(x)}$ – молярный, моляльный и рациональный коэффициенты активности соответственно.

Метод активностей для растворов электролитов имеет ряд особенностей. Запишем общее выражение для химического потенциала частицы i одного сорта:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (1.122)$$

Если i – заряженная частица (ион), то описываемый уравнением (1.122) процесс физически неосуществим, поскольку невозможно добавлять в раствор ионы только одного сорта. Для того чтобы обойти это затруднение, пред-

полагают, что заряд раствора компенсируется добавлением эквивалентного количества противоположно заряженных ионов. Уравнение, описывающее изменение энергии Гиббса при добавлении 1 моля соли к бесконечно большому количеству раствора, характеризует химический потенциал соли:

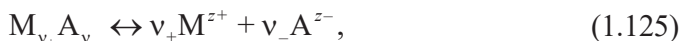
$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \quad (1.123)$$

где a_s – активность соли; μ_s^0 – стандартное значение химического потенциала, отвечающее $a_s = 1$. В соответствии с традиционным термодинамическим подходом при комбинировании химических равновесий предполагается, что величина μ_s аддитивно складывается из химических потенциалов катионов и анионов, причем для каждого из них справедливо соотношение типа:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (1.124)$$

При этом экспериментальное определение активности отдельного иона оказывается невозможным.

Если равновесие в растворе электролита представить следующим уравнением:



то химический потенциал соли будет связан с химическими потенциалами ионов в соответствии с правилом аддитивности:

$$\mu_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-. \quad (1.126)$$

Это уравнение будет справедливо и в стандартных условиях:

$$\mu_s^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0. \quad (1.127)$$

Из уравнений (1.124) – (1.127) следует:

$$RT \ln a_s = v_+ RT \ln a_+ + v_- RT \ln a_- \quad (1.128)$$

или

$$a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}. \quad (1.129)$$

Поскольку, как было сказано ранее, невозможно определить отдельно активности катионов и анионов, вводят понятие средней ионной активности:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_s} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}} \quad (1.130)$$

или

$$a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_{\pm}^v, \quad (1.131)$$

где

$$v = v_+ + v_-. \quad (1.132)$$

На основе общих соотношений (1.121) активности катионов и анионов, используя в качестве концентрации, например, моляльность m , можно представить следующим образом:

$$a_+(m) = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ v_+ m, \quad (1.133)$$

$$a_-(m) = \gamma_- m_- = \gamma_- v_- m, \quad (1.134)$$

где m , m_+ , m_- — это моляльности электролита, катионов и анионов соответственно.

Подставляя значения активностей ионов из уравнений (1.133) и (1.134) в уравнение для средней ионной активности (1.130), можно получить следующее соотношение:

$$a_{\pm}(m) = \left(\gamma_+^{v_+} v_+^{v_+} m^{v_+} \gamma_-^{v_-} v_-^{v_-} m^{v_-} \right)^{1/v} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{1/v} \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v} m. \quad (1.135)$$

Или аналогичным образом, используя значение активности электролита из уравнения (1.129) и активностей ионов из (1.133) и (1.134), получим:

$$a_S(m) = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = \gamma_+^{v_+} v_+^{v_+} m^{v_+} \gamma_-^{v_-} v_-^{v_-} m^{v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} m^v. \quad (1.136)$$

Аналогично понятию средней ионной активности вводят понятие среднего ионного коэффициента активности:

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v}. \quad (1.137)$$

Используя уравнение (1.137), уравнения (1.135) и (1.136) можно преобразовать:

$$a_{\pm}(m) = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{1/v} \gamma_{\pm} m = L \gamma_{\pm} m, \quad (1.138)$$

$$a_S(m) = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_{\pm}^v m^v = L^v \gamma_{\pm}^v m^v, \quad (1.139)$$

где $L = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{1/v}$, т. е. коэффициент, зависящий от типа электролита.

Соотношения, аналогичные (1.135) – (1.139), получаются и для других концентрационных шкал, например:

$$a_{\pm}(c) = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{1/v} f_{\pm} c = L f_{\pm} c, \quad (1.140)$$

$$a_S(c) = v_+^{v_+} v_-^{v_-} f_{\pm}^v c^v = L^v f_{\pm}^v c^v. \quad (1.141)$$

Особое внимание следует уделить выбору *стандартного состояния*. В теории растворов существует два стандартных состояния. Первое может быть применено, если рассматриваемый компонент раствора может существовать как индивидуальная фаза в жидком состоянии при стандартных условиях. Второе применяется к растворенным веществам, которые

в стандартном состоянии являются газами или твердыми веществами. Во всех концентрационных шкалах средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении стремятся к единице, поскольку при этом ион-ионное взаимодействие становится пренебрежимо мало и раствор приобретает свойства идеального. Из уравнений (1.123) и (1.124) следует, что и сами активности должны равняться единице. Поэтому первое стандартное состояние для подавляющего большинства веществ электролитов в растворах не может быть реализовано. Выбирается второе стандартное состояние, представляющее собой гипотетический раствор с концентрацией (активностью) электролита, равной единице, в котором отсутствует ион-ионное взаимодействие, т. е. *по своим свойствам* раствор стремится к предельно разбавленному.

Поскольку активности и коэффициенты активности, выраженные в разных концентрационных шкалах, разные, то возникает необходимость установления связи между ними. Рассмотрим это на примере связи коэффициентов γ_{\pm} и f_{\pm} . Так как значение химического потенциала не зависит от выбора шкалы концентрации, то

$$\mu_s = \mu_s^0(m) + RT \ln a_s(m) = \mu_s^0(c) + RT \ln a_s(c). \quad (1.142)$$

Используя уравнения (1.139) и (1.141), можно получить:

$$\ln f_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} - \ln \frac{c}{m} + \frac{\mu_s^0(m) - \mu_s^0(c)}{\nu RT}. \quad (1.143)$$

Из определений молярной концентрации c и моляльной концентрации m следует, что

$$c = \frac{m\rho}{1 + 0.001mM_s}, \quad (1.144)$$

где ρ – плотность раствора; M_s – молярная масса растворенного вещества. Из формулы (1.144) следует, что при $c \rightarrow 0$ отношение $(c/m) \rightarrow \rho_0$, где ρ_0 – плотность чистого растворителя. Используя этот предельный случай в уравнении (1.143), при котором $\ln f_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} = 0$, находим

$$\frac{\mu_s^0(m) - \mu_s^0(c)}{\nu RT} = \ln \rho_0. \quad (1.145)$$

Далее используем полученное в выражении (1.145) значение, являющееся константой, и подставляем его в уравнение (1.143):

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \rho_0 \frac{m}{c}. \quad (1.146)$$

Аналогичным образом можно установить соотношение между коэффициентами активности, выраженными через молярную долю $f^{(x)}$ и γ_{\pm} . Запишем выражения для химического потенциала через эти концентрации:

$$\mu_s = \mu_s^0(m) + RT \ln a_s(m) = \mu_s^0(x) + RT \ln a_s(x). \quad (1.147)$$

Возьмем для рассмотрения раствор, содержащий 1 кг растворителя, тогда число молей растворенного электролита будет численно равно моляльности m . В этом случае молярные доли катионов и анионов можно представить следующими уравнениями:

$$x_+ = \frac{v_+ m}{v_+ m + v_- m + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}}} = \frac{v_+ m}{vm + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}}}, \quad (1.148)$$

$$x_- = \frac{v_- m}{v_+ m + v_- m + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}}} = \frac{v_- m}{vm + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}}}, \quad (1.149)$$

где $M_{\text{р-ритель}}$ – молярная масса растворителя. Выразим активность электролита через молярные доли, используя уравнение (1.129) с учетом (1.121):

$$a_s(x) = \left(\frac{v_+ m}{vm + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}}} \right)^{v_+} (f_+^{(x)})^{v_+} \cdot \left(\frac{v_- m}{vm + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}}} \right)^{v_-} (f_-^{(x)})^{v_-}. \quad (1.150)$$

После несложных преобразований, с учетом уравнения, тождественного уравнению (1.137), получим:

$$a_s(x) = \frac{v_+^{v_+} v_-^{v_-} m^v}{\left(vm + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}} \right)^v} (f_{\pm}^{(x)})^v. \quad (1.151)$$

Подставляя в уравнение (1.147) активности, выраженные через моляльность (1.129) и молярную долю (1.151), получаем:

$$\mu_s^0(m) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_{\pm}^v m^v) = \mu_s^0(x) + RT \ln \left(\frac{v_+^{v_+} v_-^{v_-} m^v}{\left(vm + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}} \right)^v} (f_{\pm}^{(x)})^v \right). \quad (1.152)$$

Решая уравнение (1.152) относительно логарифма $f_{\pm}^{(x)}$, получаем следующее:

$$\ln f_{\pm}^{(x)} = \ln \gamma_{\pm} + \ln \left(\nu m + \frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}} \right) + \frac{\mu_S^0(m) - \mu_S^0(x)}{\nu RT}. \quad (1.153)$$

Для определения постоянного значения последнего слагаемого опять воспользуемся предельным случаем бесконечно разбавленного раствора $m \rightarrow 0$, тогда $\ln f_{\pm}^{(x)} = \ln \gamma_{\pm} = 0$ и

$$\frac{\mu_S^0(m) - \mu_S^0(x)}{\nu RT} = \ln \left(\frac{1000}{M_{\text{р-ритель}}} \right). \quad (1.154)$$

Подставляя (1.154) в (1.153), после несложных преобразований получим:

$$f_{\pm}^{(x)} = \gamma_{\pm} (1 + 0.001 \cdot \nu \cdot m \cdot M_{\text{р-ритель}}). \quad (1.155)$$

1.5.2. Экспериментальное определение коэффициентов активности. Ионная сила растворов

Коэффициенты активности можно найти, сравнивая аналитические концентрации со значениями, которые следует подставлять в уравнения для расчета различных свойств (например, *коллигативных*) идеальных растворов, чтобы получить соответствие с опытом. Поскольку коэффициенты активности характеризуют силы взаимодействия в условиях равновесия, то для их расчета предпочтительнее использовать результаты измерений, проведенных для растворов, находящихся в состоянии равновесия. Этому условию отвечают криоскопические и эбулиоскопические методы определения коэффициентов активности электролитов, а также определение коэффициентов по давлению пара над раствором, по осмотическому давлению, по распределению вещества между двумя несмешивающимися растворителями, по измерению ЭДС гальванических элементов и др. В качестве примера рассмотрим метод определения коэффициента активности по давлению пара растворенного вещества.

По *закону Генри* для идеального раствора (при $T = \text{const}$):

$$P/c = K_{\Gamma}, \quad (1.156)$$

т. е. отношение давления пара летучего растворенного вещества к концентрации раствора есть величина постоянная (K_{Γ} – константа Генри), хотя на практике это далеко не всегда так. Постоянным можно считать отношение:

$$\frac{f_g}{a} = K_{\Gamma}, \quad (1.157)$$

где f_g – фугитивность вещества в газообразном состоянии; a – активность вещества в растворе.

Если давление пара растворенного вещества невелико, то с большой точностью можно принять, что $f_g = P$. Учитывая, что $a = f c$, уравнение (1.157) можно преобразовать к виду

$$\frac{P}{a} = K_{\Gamma}. \quad (1.158)$$

Константа диссоциации для электролита может быть представлена следующим образом:

$$K_{\text{д}} = \frac{(c_+ f_+)^{v_+} (c_- f_-)^{v_-}}{a}. \quad (1.159)$$

Из уравнения (1.159) выразим активность электролита:

$$a = \frac{(c_+ f_+)^{v_+} (c_- f_-)^{v_-}}{K_{\text{д}}}, \quad (1.160)$$

и, подставляя (1.160) в (1.158) с одновременной заменой коэффициентов активности ионов на средний ионный коэффициент активности, получим:

$$\frac{K_{\Gamma}}{K_{\text{д}}} = \frac{P}{c_+^{v_+} c_-^{v_-} f_{\pm}^v} \quad (1.161)$$

или

$$\left(\frac{K_{\Gamma}}{K_{\text{д}}} \right)^{1/v} = \frac{P^{1/v}}{(c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v} f_{\pm}} = K. \quad (1.162)$$

Обозначим совокупность экспериментально определяемых параметров как

$$\frac{P^{1/v}}{(c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v}} = Y, \quad (1.163)$$

тогда

$$Y = K \cdot f_{\pm}. \quad (1.164)$$

Таким образом, экспериментально определяемое значение Y отличается от значения K на множитель, равный среднему коэффициенту активности f_{\pm} . Если значения константы Генри и константы диссоциации электролита, необходимые для расчета K , неизвестны, то последнюю можно определить экстраполяцией значений Y для разных концентраций на $c = 0$, так как при таком условии $f_{\pm} = 1$. Для этого строят график зависимости Y от $\sqrt[n]{c}$ и экстраполируют ее на $\sqrt[n]{c} = 0$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, даст искомое значение K . Значения коэффициентов активности при каждой концентрации получают простым делением Y на K . В этом случае экстраполяция является широко используемым приемом. Практически любому опре-

делению коэффициентов активности предшествует нахождение свойств растворов при бесконечном разбавлении. Так как непосредственно определить свойства растворов при бесконечном разбавлении нельзя, то изучают свойства растворов при различных концентрациях и экстраполируют их на нулевую концентрацию. Как правило, для этого нужно использовать разбавленные растворы. Чем более разбавленный раствор используется, тем ближе измеряемое свойство к тому, которое необходимо найти. Но следует учитывать и то обстоятельство, что чем больше разбавлен раствор, тем больше ошибки в эксперименте.

В отличие от степени диссоциации значения коэффициентов активности, получаемые различными методами, хорошо совпадают друг с другом (табл. 1.4).

Т а б л и ц а 1.4

**Средние коэффициенты активности растворов хлорида калия,
полученные разными методами при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

$c(\text{KCl})$, моль/л	0.001	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0
f_{\pm} по упругости пара	0.965	0.900	0.813	0.763	0.638	0.596	0.563	0.564
f_{\pm} по понижению $T_{\text{замерз}}$	0.965	0.899	0.809	0.762	—	—	—	—
f_{\pm} по ЭДС гальванической ячейки	0.965	0.899	0.815	0.764	0.644	0.597	0.569	0.581

Экспериментально было установлено, что при $c \rightarrow 0$ коэффициенты активности для всех электролитов стремятся к единице. При увеличении концентрации они начинают постепенно уменьшаться, и при некоторой концентрации, зависящей от природы электролита и температуры раствора, становятся минимальными. Последующий рост концентрации ведет к увеличению коэффициента активности, и в достаточно концентрированных растворах он может принимать значения, превышающие единицу (табл. 1.5).

Т а б л и ц а 1.5

**Средние коэффициенты активности хлорида марганца (II)
в водном растворе при различных концентрациях**

$c(\text{MnCl}_2)$, моль-экв/л	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	3.0	5.0
f_{\pm}	0.516	0.469	0.442	0.445	0.479	0.668	0.934	1.550

Такие результаты можно объяснить тем, что неидеальность растворов электролитов в первую очередь связана с наличием межионного взаимодействия. При бесконечном разбавлении, когда ионы находятся на беско-

нечно большом расстоянии друг от друга, раствор ведет себя подобно идеальной системе, активность не отличается от концентрации и коэффициент активности, следовательно, равен единице. По мере увеличения концентрации происходит сближение ионов, между ними возникают силы взаимодействия, в первую очередь силы взаимного притяжения, приводящие к некоторому упорядочению ионов, что можно интерпретировать как некое «замораживание» их или уменьшение их эффективной концентрации, и, как следствие, коэффициент активности уменьшается. При определенных концентрациях наряду с силами притяжения начинают проявляться силы отталкивания. Уравновешивание упомянутых сил притяжения и отталкивания становится эквивалентным отсутствию взаимодействий между ионами, коэффициент активности вновь становится равным единице. В еще более концентрированных растворах силы отталкивания начинают преобладать, и коэффициент активности принимает значения больше единицы.

Накопление сведений о зависимостях активностей и коэффициентов активности от состава и концентрации растворов электролитов привело *Льюиса* и его коллег к установлению ряда важных эмпирических закономерностей и правил. Так, было показано, что в области малых концентраций средние ионные коэффициенты активности определяются *зарядами ионов* и практически не зависят от других их свойств. Например, при прочих равных условиях средние коэффициенты активности бромида калия, нитрата натрия и соляной кислоты одинаковы. Кроме того, было установлено, что средние коэффициенты активности для очень разбавленных растворов зависят от общей концентрации всех присутствующих электролитов и зарядов составляющих их ионов, но не от их химической природы. Для количественной характеристики таких растворов *Льюис* и *Рендалл* ввели понятие и о н н о й с и л ы I , которая равняется полусумме произведений концентраций ионов на квадраты их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (1.165)$$

Из уравнения (1.165) следует, что значение ионной силы для 1–1 зарядных электролитов совпадает с их концентрацией, в то время как для электролитов другого типа (например, 2–1 зарядные, 2–2 зарядные и т. п.) оно всегда больше, чем значение концентрации. Кроме того, в сложных по составу растворах ионная сила всегда больше, чем концентрация отдельного электролита.

Использование ионной силы привело к установлению еще одного важного эмпирического соотношения для разбавленных растворов сильных электролитов:

$$\lg f_{\pm} = -h\sqrt{I}. \quad (1.166)$$

Усредненное значение коэффициента пропорциональности h для 1–1 зарядного электролита при комнатной температуре, установленное эмпирически *Брэнстедом*, равно 0.5. При увеличении концентрации эта прямолинейная зависимость в координатах $\lg f_{\pm}$ от \sqrt{I} нарушается. Экспериментально определенные значения средних ионных коэффициентов активности для разных концентраций будут представлены в § 1.6 (рис. 1.13).

Термодинамический метод активностей, таким образом, позволяет существенно расширить применимость известных законов и соотношений, полученных для идеальных растворов, однако не раскрывает механизм и особенности взаимодействия ионов, приводящие к отклонению свойств от идеальных. Поэтому возникает необходимость рассмотреть ион-ионное взаимодействие с точки зрения модельных представлений.

1.6. Теория сильных электролитов Дебая–Хюккеля

1.6.1. Распределение ионов в растворе электролита и потенциал ионной атмосферы

Одной из главных задач любой теории жидкости является построение «функции распределения», которая определяет либо вероятность обнаружения частиц (молекул или ионов), либо количество частиц в зависимости от расстояния до центральной частицы, взятой за начало системы координат. Если рассматриваемая система представляет собой жидкость, состоящую из нейтральных молекул или атомов (сферические частицы, силы взаимодействия между которыми, исключая упругое отталкивание, отсутствуют), то функция распределения обладает радиальной симметрией, т. е. зависит только от расстояния между частицами. Особенности такого распределения были рассмотрены в п. 1.4.1 (см. рис. 1.4). Несколько локальных максимумов на такой функции показывает возникновение ближнего порядка за счет слабых межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольного взаимодействия в полярных жидкостях типа воды, а их местоположение определяется в первую очередь геометрическими размерами. Идеальные кристаллы – это противоположный предельный случай, их функция распределения представляет собой набор узких максимумов, периодически повторяющихся на определенных расстояниях от начала координат, кроме всего прочего, она сильно зависит от выбранного направления.

В разбавленных растворах неэлектролитов распределение частиц растворенного вещества носит полностью случайный характер. Единственным ограничением является то, что расстояние между центрами двух частиц не может быть меньше суммы их радиусов. Напротив, распределение ионов в растворе электролита не является случайным, а определяется конкурен-

цией между кулоновскими электростатическими силами, стремящимися упорядочить взаимное расположение ионов, и тепловым движением, приводящим к разупорядочению. Современная количественная теория растворов электролитов основана на одновременном учете теплового движения ионов и их электростатического взаимодействия. В приближениях более высоких порядков учитываются также конечные размеры ионов и их взаимодействие с молекулами растворителя.

При разработке теории, описывающей поведение раствора электролита, существует проблема, связанная со следующим обстоятельством: с одной стороны, для построения функции распределения требуется знание величины электрического потенциала в определенной точке системы, с другой стороны, для расчета этого потенциала должно быть известно пространственное распределение ионов. Одной из главных заслуг *теории Дебая–Хюккеля* (1923) является расчет электрического потенциала ϕ в произвольной точке раствора в зависимости от концентрации электролита, зарядов ионов и свойств растворителя. В основе решения этой задачи лежит использование электростатического *уравнения Пуассона* и *функции распределения Больцмана*.

Прежде всего, представим модель, исходя из которой будут проведены все последующие рассуждения. За начало координат принимается центр одного из произвольно выбранных ионов с зарядом ze_j . Этот выбор условен, и в качестве центрального может служить любой из ионов раствора. То есть каждый из ионов может быть как центральным, так и входящим в окружение других ионов. Здесь и далее подстрочный индекс j будет означать принадлежность центральному иону или свойству системы с началом системы координат в центре этого иона. Все, что относится ко всем ионам системы, будем обозначать подстрочным индексом i . Очевидно, что вследствие электростатических сил ион-ионного взаимодействия (в отсутствие других сил внешнего воздействия) распределение остальных ионов вокруг центрального будет неслучайным. Вероятность встретить в точке ион противоположного заряда по сравнению с вероятностью нахождения там одноименно заряженного иона будет тем больше, чем ближе расстояние до центрального иона. Понятно, что в каждый фиксированный момент времени распределение плотности заряда вокруг центрального иона будет иметь сложный характер, так как заряд каждого из ионов дискретен. Однако, принимая во внимание непрерывное хаотическое тепловое движение ионов, можно представить, что их заряды как бы размазываются в пространстве. Таким образом, усреднение по времени позволяет представить окружение центрального иона не в виде отдельных остальных ионов, а в виде *ионной атмосферы* с непрерывным распределением заряда, равного по величине, но противоположного по знаку центральному иону, плотность которого уменьшается по мере удаления от начала координат – центрального иона (рис. 1.11).

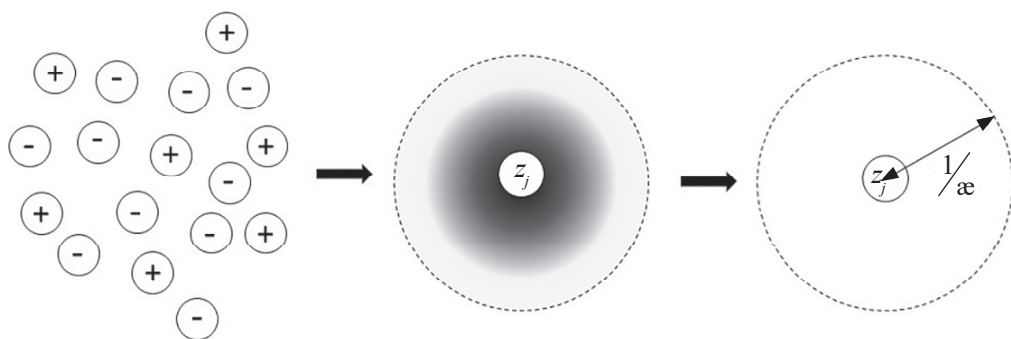


Рис. 1.11. Представление о модели ионной атмосферы вокруг центрального иона

Уравнение Пуассона является наиболее общим выражением закона Кулона, описывающего электростатическое взаимодействие заряженных частиц, и может быть представлено следующим образом:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0 D} \rho, \quad (1.167)$$

где φ – потенциал в произвольной точке, в которой плотность заряда равна ρ ; $\varepsilon_0 D$ – диэлектрическая проницаемость среды (растворителя), в которой находятся взаимодействующие заряды. Дифференциальный оператор Лапласа ∇^2 в декартовой системе координат имеет вид:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.168)$$

В растворах электролитов распределение зарядов вокруг произвольно взятого иона, центр которого выбран в качестве начала системы координат, сферически симметрично, т. е. все направления равнозначны и потенциал φ зависит только от расстояния r , на которое рассматриваемая точка удалена от начала координат. В этом случае (при наличии сферической симметрии) дифференциальный оператор в частных производных ∇^2 преобразуется в дифференциальный оператор в полных производных:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right). \quad (1.169)$$

Тогда уравнение (1.167) можно записать в виде:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi_j}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0 D} \rho_j \quad (1.170)$$

или

$$\frac{d^2 \varphi_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi_j}{dr} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0 D} \rho_j. \quad (1.171)$$

В уравнении (1.170) и (1.171) подстрочный индекс j указывает, что усредненные по времени электрический потенциал и плотность заряда в точке относятся к системе координат с соответствующим центральным ионом. Об усредненной по времени плотности заряда в фиксированной точке пространства (например, относительно сосуда) говорить бесполезно, поскольку такая средняя величина, очевидно, всюду равна нулю.

Обозначим различные сорта ионов индексами 1, 2, ..., s , а их заряды – через $z_i e'$, они положительны для катионов и отрицательны для анионов. Тогда общее условие электронейтральности раствора электролита можно представить следующим уравнением:

$$\sum_{i=1}^s n_i z_i e' = 0, \quad (1.172)$$

где n_i – среднее число ионов сорта i в единице объема, т. е. объемная концентрация.

Средняя плотность заряда ρ в определенной точке зависит от вероятности заполнения элемента объема вокруг этой точки ионами разных сортов. Если в качестве начала системы координат выбран ион с зарядом $z_j e'$, то из условия электронейтральности следует, что алгебраическая сумма зарядов во всем объеме раствора вне центрального иона равна $-z_j e'$. Кроме того, средняя плотность заряда в любой точке вне центрального иона должна иметь знак, противоположный знаку заряда центрального иона. Например, если в качестве центрального иона выбран катион, то в любом сферическом слое, отстоящем от начала координат на расстояние r , в среднем находится больше анионов, чем катионов, поэтому этот слой отрицательно заряжен (см. рис. 1.11).

Тепловое движение ионов в слое приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размазываются, и усредненная по времени ионная атмосфера вне центрального иона будет в целом нести отрицательный заряд, по абсолютной величине равный заряду катиона. Это можно выразить уравнением

$$\int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho_j dr = -z_j e'. \quad (1.173)$$

Значение a соответствует расстоянию, ближе которого внешние ионы не могут подойти к центральному.

Как уже говорилось, вероятность встретить ион с зарядом, противоположным центральному, будет являться функцией расстояния от последнего. Иными словами, фактическая концентрация ионов сорта i , находящихся в элементе объема dV , отстоящем от начала координат на расстояние r , будет тем больше, чем больше потенциальная энергия электростатичес-

кого взаимодействия. Кроме того, она будет связана со средней объемной концентрацией ионов сорта i , равной n_i , и величиной рассматриваемого элемента объема dV . На больших расстояниях электростатическое поле центрального иона становится пренебрежимо мало, и количество ионов в элементе объема стремится к $n_i dV$. Для оценки средней локальной концентрации ионов i -го сорта n'_i в определенной точке на расстоянии r от центрального иона Дебай и Хюккель использовали *закон распределения Больцмана*, согласно которому

$$n'_i = n_i \exp\left(-\frac{z_i e' \phi_j}{kT}\right). \quad (1.174)$$

В этой формуле произведение заряда ионов сорта i на потенциал в точке $z_i e' \phi_j$ представляет собой потенциальную энергию электростатического взаимодействия. Плотность заряда в произвольной точке можно рассчитать как сумму произведений зарядов ионов $z_i e'$ по всем сортам частиц на их локальные концентрации в данной точке n'_i . С учетом формулы (1.174) это можно представить в виде

$$\rho_j = \sum_{i=1}^S n_i z_i e' \cdot \exp\left(-\frac{z_i e' \phi_j}{kT}\right). \quad (1.175)$$

Экспоненты, входящие в уравнение (1.175), можно разложить в ряд Маклорена по формуле

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (1.176)$$

Используя ее, получаем:

$$\rho_j = \sum_{i=1}^S n_i z_i e' - \sum_{i=1}^S n_i z_i e' \cdot \frac{z_i e' \phi_j}{kT} + \sum_{i=1}^S \frac{n_i z_i e'}{2!} \cdot \left(\frac{z_i e' \phi_j}{kT}\right)^2 - \dots \quad (1.177)$$

Если предположить, что значение x мало, то разложение в ряд (1.176) может быть ограничено только двумя первыми слагаемыми. Если ввести допущение, что $z_i e' \phi_j \ll kT$, и принять во внимание условие электронейтральности из уравнения (1.172), то формулу (1.177) можно упростить:

$$\rho_j = - \sum_{i=1}^S n_i z_i e' \cdot \frac{z_i e' \phi_j}{kT} = - \sum_{i=1}^S \frac{n_i z_i^2 e'^2}{kT} \phi_j. \quad (1.178)$$

Следует сразу же отметить, что условие $z_i e' \phi_j \ll kT$ выполняется для большинства ионов i -го сорта, достаточно удаленных от центрального иона сорта j , но не выполняется для тех ионов, которые расположены близко от него. То есть даже в достаточно сильно разбавленных растворах электро-

литов энергия электростатического взаимодействия ионов не настолько мала по сравнению с kT .

Подставляя формулу (1.178) в уравнение Пуассона для случая радиальной симметрии (1.171), получаем:

$$\frac{d^2\varphi_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi_j}{dr} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0 D} \sum_{i=1}^S \frac{n_i z_i^2 e'^2}{kT} \varphi_j = \frac{4\pi e'^2}{\varepsilon_0 D kT} \left(\sum_{i=1}^S n_i z_i^2 \right) \cdot \varphi_j. \quad (1.179)$$

Введя обозначение

$$\frac{4\pi e'^2 \left(\sum n_i z_i^2 \right)}{\varepsilon_0 D kT} = \varkappa^2, \quad (1.180)$$

где \varkappa имеет размерность *обратной длины* (м^{-1} в системе СИ) и является функцией концентрации, заряда иона, температуры и диэлектрической постоянной растворителя, получим:

$$\frac{d^2\varphi_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi_j}{dr} = \varkappa^2 \cdot \varphi_j. \quad (1.181)$$

Выражение (1.181), представляющее собой линейное дифференциальное уравнение второго порядка функции φ от r , может быть преобразовано к стандартному виду путем замены переменной. Введем временную переменную:

$$u = \varphi_j \cdot r, \quad (1.182)$$

тогда

$$\frac{du}{dr} = \frac{d\varphi_j}{dr} r + \varphi_j \quad (1.183)$$

и

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{d^2\varphi_j}{dr^2} r + 2 \frac{d\varphi_j}{dr}. \quad (1.184)$$

Разделив обе части уравнения на r , получим:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2u}{dr^2} = \frac{d^2\varphi_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi_j}{dr}. \quad (1.185)$$

Сравнение левой части уравнения (1.181) и правой части уравнения (1.185) позволяет записать следующее равенство:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2u}{dr^2} = \varkappa^2 \cdot \varphi_j. \quad (1.186)$$

Умножая обе части уравнения на r и принимая во внимание (1.182), можно получить дифференциальное уравнение стандартного вида:

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \varkappa^2 u. \quad (1.187)$$

Решение этого уравнения может быть представлено в следующей форме:

$$u = A \cdot e^{-\alpha r} + B \cdot e^{\alpha r}, \quad (1.188)$$

или, после обратной подстановки в соответствии с уравнением (1.182),

$$\phi_j = A \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r} + B \cdot \frac{e^{\alpha r}}{r}, \quad (1.189)$$

где A и B – постоянные интегрирования, которые определяются из физических условий рассматриваемой задачи. Так как потенциал ϕ_j на бесконечно большом расстоянии от центрального иона (при $r \rightarrow \infty$) стремится к нулю, но при этом $e^{\alpha r} \rightarrow \infty$, то для сохранения физического смысла необходимо, чтобы $B = 0$. Таким образом, получаем:

$$\phi_j = A \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r}. \quad (1.190)$$

Для определения константы A подставим выражение (1.190) в уравнение для плотности заряда (1.178), с учетом (1.180) имеем:

$$\rho_j = -A \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r} \sum_{i=1}^S \frac{n_i z_i^2 e'^2}{kT}. \quad (1.191)$$

Умножив числитель и знаменатель правой части уравнения (1.191) на $4\pi\epsilon_0 D$ и принимая во внимание уравнение (1.180), получим:

$$\rho_j = -A \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r} \sum_{i=1}^S \frac{n_i z_i^2 e'^2}{kT} \cdot \frac{4\pi\epsilon_0 D}{4\pi\epsilon_0 D} = -A \frac{\alpha^2 \epsilon_0 D}{4\pi} \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r}. \quad (1.192)$$

Далее подставим уравнение (1.192) для ρ_j в выражение (1.173), которое определяет суммарный заряд ионной атмосферы, вынося постоянные множители за знак интеграла:

$$A \alpha^2 \epsilon_0 D \int_a^{\infty} r \cdot e^{-\alpha r} \cdot dr = z_j e'. \quad (1.193)$$

Проведем интегрирование по частям:

$$\int u dv = uv - \int v du. \quad (1.194)$$

Пусть $u = r$, а $dv = e^{-\alpha r} dr$, тогда $du = dr$, а $v = -\frac{1}{\alpha} e^{-\alpha r}$. Используя формулу (1.194), можно записать:

$$A \alpha^2 \epsilon_0 D \left[-\frac{r}{\alpha} e^{-\alpha r} \Big|_a^{\infty} + \int_a^{\infty} \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha r} dr \right] = z_j e'; \quad (1.195)$$

$$A\kappa^2\varepsilon_0 D \left[\frac{a}{\kappa e^{\kappa a}} - \frac{1}{\kappa^2} e^{-\kappa r} \right]_a^\infty = z_j e'; \quad (1.196)$$

$$A\kappa^2\varepsilon_0 D \left[\frac{a}{\kappa e^{\kappa a}} + \frac{1}{\kappa^2 e^{\kappa a}} \right] = z_j e'; \quad (1.197)$$

$$\frac{A\varepsilon_0 D}{e^{\kappa a}} (\kappa a + 1) = z_j e'; \quad (1.198)$$

$$A = \frac{z_j e' \cdot e^{\kappa r}}{\varepsilon_0 D (1 + \kappa a)}. \quad (1.199)$$

Подставляя константу A из (1.199) в (1.190), окончательно получим:

$$\varphi_j = \frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{(1 + \kappa a)} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (1.200)$$

Уравнение (1.200) является *основным* в теории Дебая–Хюккеля для определения усредненного по времени электрического потенциала, создаваемого центральным ионом с зарядом $z_j e'$ и окружающей его ионной атмосферой в точке, отстоящей от иона на расстояние r , в отсутствие других внешних сил.

1.6.2. Вклад межионных взаимодействий в свободную энергию системы

Потенциал, создаваемый отдельным изолированным ионом в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_0 D$ на расстоянии r , описывается уравнением

$$\varphi'_j = \frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D r}. \quad (1.201)$$

На основании принципа аддитивности электрических полей полный потенциал φ_j в точке r , определяемый соотношением (1.200), можно рассматривать как сумму потенциала центрального иона φ'_j и потенциала, создаваемого всеми остальными ионами, т. е. ионной атмосферой φ''_j :

$$\varphi_j = \varphi'_j + \varphi''_j. \quad (1.202)$$

Выражая φ''_j и подставляя выражение (1.201) в (1.202), получаем:

$$\varphi''_j = \frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{(1 + \kappa a)} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D r} = \frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D r} \cdot \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \cdot e^{-\kappa r} - 1 \right). \quad (1.203)$$

Уравнение (1.203) отражает потенциал, создаваемый ионной атмосферой в различных точках рассматриваемой системы и применимо при всех $r \geq a$. Вычислим значение потенциала ϕ_j'' на расстоянии от центра центрального иона $r = a$, т. е. значение потенциала, создаваемого ионной атмосферой в непосредственной близости от центрального иона:

$$\phi_j'' = -\frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D} \cdot \frac{a}{1 + \kappa a} = -\frac{z_j e'}{\varepsilon_0 D} \cdot \frac{1}{\frac{1}{a} + \kappa}. \quad (1.204)$$

Сравнивая между собой уравнения (1.201) и (1.204), можно заключить, что влияние суммарного поля, создаваемого остальными (кроме центрального) ионами, на центральный ион таково, как если бы их суммарный заряд был распределен по сферической поверхности радиуса $\left(a + \frac{1}{\kappa}\right)$. Результирующий заряд этой поверхности противоположен заряду центрального иона. Выражение $\left(a + \frac{1}{\kappa}\right)$ называют *радиусом ионной атмосферы*, а соотношение $\frac{1}{\kappa}$ – толщиной ионной атмосферы. В очень разбавленных растворах, в которых значение $\frac{1}{\kappa}$ много больше значения a , последним пренебрегают, и тогда $\frac{1}{\kappa}$ приобретает смысл радиуса ионной атмосферы. Это допущение тождественно пренебрежению собственными размерами ионов и представлению их в виде точечных зарядов.

Таким образом, энергию электростатического взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой можно оценить как произведение его заряда $z_j e'$ на потенциал, создаваемый ионной атмосферой (1.204):

$$\Delta G_{\text{эл.ст}} = (z_j e') \cdot \phi_j''. \quad (1.205)$$

Если применить эти рассуждения к каждому из ионов раствора, то каждый ион окажется учтенным дважды: один раз в качестве центрального, а другой раз в качестве элемента ионной атмосферы. Принимая это во внимание, а также умножая результат на число Авогадро, изменение свободной энергии одного моля ионов j -сорта за счет электростатических взаимодействий задаем уравнением

$$\Delta \bar{G}_{\text{эл.ст}} = -\frac{(z_j e')^2 N_A}{2\varepsilon_0 D} \cdot \frac{a}{1 + \kappa a}. \quad (1.206)$$

1.6.3. Итоговые уравнения для расчета коэффициентов активности ионов по теории Дебая–Хюккеля

Парциальная мольная энергия Гиббса ионов j -сорта в растворе электролита может быть представить как

$$\Delta \bar{G}_j = \Delta \bar{G}_j^0 + RT \ln a_j = \Delta \bar{G}_j^0 + RT \ln x_j + RT \ln f_j. \quad (1.207)$$

Если предположить, что все отклонения от идеальности раствора электролита определяются в основном силами электростатического взаимодействия, то последнее слагаемое в левой части уравнения (1.207), отвечающее вкладу, связанному с неидеальностью системы, можно приравнять энергии кулоновских электростатических взаимодействий:

$$\Delta \bar{G}_{\text{эл.ст}} = RT \ln f_j. \quad (1.208)$$

Тогда с учетом уравнения (1.206) получим:

$$RT \ln f_j = -\frac{(z_j e')^2 N_A}{2\epsilon_0 D} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha a} \quad (1.209)$$

или

$$\ln f_j = -\frac{(z_j e')^2}{2\epsilon_0 D kT} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha a}. \quad (1.210)$$

Это соотношение определяет величину коэффициента активности f_j индивидуального иона j -го сорта, которая не может быть измерена экспериментально. Поэтому удобнее сразу перейти к значению среднего ионного коэффициента активности электролита, диссоциирующего на v_+ катионов с зарядом z_+ и v_- анионов с зарядом z_- в соответствии с уравнением

$$f_{\pm}^v = f_+^{v_+} \cdot f_-^{v_-}, \quad (1.211)$$

и, следовательно,

$$v \ln f_{\pm} = v_+ \ln f_+ + v_- \ln f_-. \quad (1.212)$$

Уравнение (1.210) с точностью до знака и величины заряда будет справедливо как для катионов, так и для анионов. Тогда, вынося за скобки множители, совпадающие для катионов и анионов, можно получить

$$\ln f_{\pm} = -\frac{e'^2}{2\epsilon_0 D T} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha a} \cdot \left(\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} \right), \quad (1.213)$$

с учетом равенства $v_+ z_+ = -v_- z_-$ выражение в скобке уравнения (1.213) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} = \frac{-v_- z_- z_+ - v_+ z_+ z_-}{v_+ + v_-} = -z_+ z_-. \quad (1.214)$$

Знак минус в уравнении (1.214) необходим, так как в процессе вывода считалось, что значение z_+ для катионов положительно, а z_- для анионов – отрицательно, тогда с учетом полученного минуса данное произведение будет положительно. Зачастую в различных формулах значения зарядов ионов

берут по их абсолютной величине, и для того чтобы это не повлияло на окончательный результат, полученный минус в уравнении (1.214) опускают, а произведение зарядов приводят по абсолютной величине:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| e'^2}{2\epsilon_0 DkT} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha a}. \quad (1.215)$$

В уравнении для толщины ионной атмосферы $\frac{1}{\alpha}$ (1.180) концентрация частиц n_i имеет размерность шт/см³. Если перевести ее в значение мольной концентрации c_i :

$$n_i = \frac{c_i \cdot N_A}{1000}, \quad (1.216)$$

то уравнение (1.180) можно преобразовать следующим образом:

$$\alpha^2 = \frac{8\pi e'^2 N_A \left(\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \right)}{1000\epsilon_0 DkT}. \quad (1.217)$$

Используя уравнение (1.217), с учетом введенного понятия ионной силы раствора (1.165), а также преобразуя натуральный логарифм в десятичный, уравнение (1.215) можно привести к виду:

$$\lg f_{\pm} = \frac{-\frac{|z_+ z_-| e'^2}{2.303 \cdot 2\epsilon_0 DkT} \cdot \left(\frac{8\pi e'^2 N_A}{1000\epsilon_0 DkT} \right)^{1/2} \sqrt{I}}{1 + \left(\frac{8\pi e'^2 N_A}{1000\epsilon_0 DkT} \right)^{1/2} \cdot a \sqrt{I}} = -\frac{|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}}, \quad (1.218)$$

где константы A и B соответственно равны:

$$A = \frac{\sqrt{2\pi N_A} e'^3}{2.303 \cdot \sqrt{1000} (\epsilon_0 DkT)^{3/2}}, \quad (1.219)$$

$$B = \left(\frac{8\pi e'^2 N_A}{1000\epsilon_0 DkT} \right)^{1/2}. \quad (1.220)$$

Полученная формула (1.218) представляет собой окончательный вид уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности в теории Дебая–Хюккеля. Это уравнение может быть несколько упрощено для достаточно разбавленных растворов, которым соответствуют очень малые значения ионной силы. Если $Ba\sqrt{I} \ll 1$, то уравнение (1.218) можно упростить:

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}. \quad (1.221)$$

Уравнение (1.221) называют *первым приближением*, или *предельным законом*, теории Дебая–Хюккеля. Согласно этому закону, при большом разбавлении зависимость логарифма коэффициента активности от корня из ионной силы является прямолинейной. К этому же конечному результату можно прийти, если изначально не принимать во внимание собственные размеры ионов, т. е. считать $a = 0$.

Расчет константы A по уравнению (1.219) для водного раствора 1–1 зарядного электролита при 20 °С приводит к значению 0.507, что очень близко к найденному ранее Бренстедом значению 0.5.

Следует также заметить, что для получения хороших результатов при расчете коэффициентов активности значение константы a – минимального расстояния, на которое могут сблизиться ионы, не соответствует сумме кристаллографических радиусов ионов. Так, например, сумма кристаллографических ионных радиусов для NaCl составляет 2.83 Å, в то время как наилучшее схождение расчетных данных с экспериментально наблюдаемыми (1–2 % вплоть до концентрации $m = 0.1$) реализуется при значении $a = 4.8$ Å. Коэффициенты активности большого числа водных растворов с весьма хорошей точностью описываются соотношением (1.218), если параметру a придать физически приемлемое значение, не зависящее от концентрации. Это часто удается сделать вплоть до значений ионной силы $I = 0.1$.

Из всего вышесказанного следует, что числитель правой части уравнения (1.218) $-|z_+z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}$ описывает *влияние дальнедействующих кулоновских сил*, в то время как знаменатель $1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}$ вносит поправку к действию *сил упругого отталкивания* между ионами, которые являются более короткодействующими. Последние учитываются в самом грубом возможном приближении, в рамках которого ионы рассматриваются как недеформируемые шарики.

На рис. 1.12 на примере HCl показана экспериментальная зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы для 1–1 валентного электролита и приведены теоретически рассчитанные кривые. Физической основой падения активности по сравнению с концентрацией является электростатическое взаимодействие частиц, упорядочивающее их распределение в растворе, что в сильно разбавленных растворах приводит к практически линейному уменьшению логарифма коэффициента активности от ионной силы раствора. Этот диапазон концентраций хорошо описывается первым приближением теории Дебая–Хюккеля по уравнению (1.220). Увеличение концентрации и, как следствие, уменьшение расстояния между ионами приводит к увеличению вклада сил упругого отталкивания, не позволяющих ионам сблизиться на расстояние, меньшее a . В результате зависимость $\lg f_{\pm}$ от \sqrt{I} все больше отклоняется от линейности.

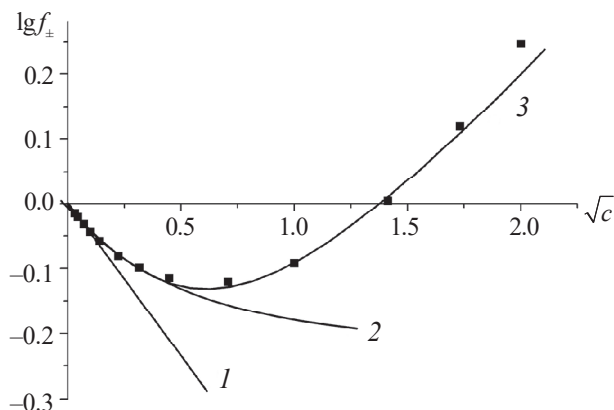


Рис. 1.12. Концентрационная зависимость среднего ионного коэффициента активности для растворов соляной кислоты: точки – экспериментально определенные значения; теоретические кривые, построенные по уравнениям первого приближения (1), второго приближения (2) и третьего приближения (3) теории Дебая–Хюккеля

Второе приближение теории (уравнение 1.218) приводит к менее резкому уменьшению коэффициента активности. Но, согласно формуле (1.218), при большом значении ионной силы I величина $\lg f_{\pm}$ стремится к пределу, равному $-A|z_+z_-|/Ba$. В то же время экспериментальные значения f_{\pm} при высоких концентрациях электролита начинают возрастать. В концентрированных растворах большая часть молекул воды связана ионами, так что добавление новых порций электролита должно сопровождаться разрушением сольватных оболочек и преодолением сил ион-дипольного взаимодействия. Это приводит к увеличению коэффициента активности с ростом концентрации, вплоть до значений больше единицы, $f_{\pm} > 1$. Чтобы описать возрастание коэффициентов активности при больших концентрациях раствора, в уравнение (1.218) было формально введено эмпирическое слагаемое:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I, \quad (1.222)$$

где C – константа. Уравнение (1.222), известное как третье приближение теории Дебая–Хюккеля, гораздо лучше описывает экспериментальную кривую, хотя константа C лишена определенного физического смысла.

1.6.4. Влияние сольватации на коэффициент активности

Учет изменения степени сольватации ионов при увеличении концентрации, объясняющий возникновение дополнительного слагаемого в уравнении (1.222), для расчета коэффициента активности был предложен *Р. Робинсоном* и *Р. Стоксом* (1948).

Рассмотрим некоторое количество раствора, содержащее один моль растворенного безводного вещества В (электролита), диссоциированного на v_+ молей катионов и v_- молей анионов, растворенного в S молях растворителя А. Вычислим полную свободную энергию системы G двумя способами: а) считая растворенное вещество несольватированным; б) полагая, что h молей растворителя связаны с v молями ионов. Эти h молей можно разделить при желании на h_1 молей воды, связанных с v_+ молями катионов, и h_2 молей воды, связанных с v_- молями анионов. Растворитель будем обозначать подстрочным индексом А, а химические потенциалы и коэффициенты активности, вычисленные с учетом того, что ионы являются сольватированными, будем отмечать штрихом, например, G', f' . Тогда, основываясь на принципе аддитивности, полную энергию Гиббса системы можно представить соответственно без учета или с учетом сольватации ионов:

$$G = S\bar{G}_A + v_+\bar{G}_+ + v_-\bar{G}_-, \quad (1.223)$$

$$G = (S - h)\bar{G}_A + v_+\bar{G}'_+ + v_-\bar{G}'_-. \quad (1.224)$$

Мольная энергия Гиббса для каждого компонента, являющаяся, по сути, химическим потенциалом, может быть представлена в виде:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_i. \quad (1.225)$$

Воспользовавшись выражением (1.225) для каждого сорта частиц, приравняем (1.223) и (1.224):

$$\begin{aligned} S\bar{G}_A^0 + SRT \ln a_A + v_+\bar{G}_+^0 + v_+RT \ln x_+ + v_+RT \ln f_+ + v_-\bar{G}_-^0 + v_-RT \ln x_- + v_-RT \ln f_- = \\ = (S - h)\bar{G}_A^0 + (S - h)RT \ln a_A + v_+\bar{G}_+^{0'} + v_+RT \ln x'_+ + \\ + v_+RT \ln f'_+ + v_-\bar{G}_-^{0'} + v_-RT \ln x'_- + v_-RT \ln f'_-. \end{aligned} \quad (1.226)$$

Выразим мольные доли ионов в растворе без учета сольватации:

$$x_+ = \frac{v_+}{S + v} \quad \text{и} \quad x_- = \frac{v_-}{S + v}, \quad (1.227)$$

и с учетом сольватации:

$$x'_+ = \frac{v_+}{S - h + v} \quad \text{и} \quad x'_- = \frac{v_-}{S - h + v}. \quad (1.228)$$

Подставим соответствующие мольные доли из выражений (1.228) и (1.227) в уравнение (1.226), заменим коэффициенты активности ионов на средние ионные величины в соответствии с уравнением (1.211) и решим уравнение относительно логарифма среднего ионного коэффициента активности без учета сольватации:

$$\ln f_{\pm} = \frac{v_+(\bar{G}_+^{0'} - \bar{G}_+^0)}{vRT} + \frac{v_-(\bar{G}_-^{0'} - \bar{G}_-^0)}{vRT} - \frac{h\bar{G}_A^0}{vRT} + \ln f'_{\pm} - \frac{h}{v} \ln a_A - \ln \frac{S - h + v}{S + v}. \quad (1.229)$$

Поскольку три первых слагаемых левой части уравнения (1.229) являются константами, можно определить их алгебраическую сумму из граничных условий. При $S \rightarrow \infty$ (т. е. при бесконечном разбавлении) все коэффициенты активности и активность растворителя a_A становятся равными единице, так что соответствующие логарифмы превращаются в нуль. Следовательно, и алгебраическая сумма первых трех слагаемых уравнения (1.229), включающая химические потенциалы в стандартных состояниях, также обращается в нуль:

$$\frac{v_+(\bar{G}_+^{0'} - \bar{G}_+^0)}{vRT} + \frac{v_-(\bar{G}_-^{0'} - \bar{G}_-^0)}{vRT} - \frac{h\bar{G}_A^0}{vRT} = 0. \quad (1.230)$$

В итоге получаем уравнение для среднего ионного коэффициента активности *без учета сольватации*, т. е. в ситуации, когда концентрация электролита велика:

$$\ln f_{\pm} = \ln f'_{\pm} - \frac{h}{v} \ln a_A - \ln \frac{S - h + v}{S + v}. \quad (1.231)$$

Уравнение (1.231) может быть использовано в сочетании с уравнением (1.218), которое получено для достаточно разбавленных растворов, т. е. в условиях наличия сольватации ионов:

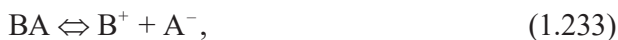
$$\ln f_{\pm} = -\frac{|z_+z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} - \frac{h}{v} \lg a_A - \lg \frac{S - h + v}{S + v}. \quad (1.232)$$

Поскольку в растворе электролита $a_A < 1$ и $\frac{S - h + v}{S + v} < 1$, то оба дополнительных слагаемых в уравнении (1.232) приводят к возрастанию коэффициента активности по сравнению со вторым приближением теории Дебая–Хюккеля (уравнение 1.218).

Ответить на вопрос, хорошо ли описывает предложенная модель взаимодействие между ионом и растворителем, трудно, поскольку неясно, какое значение следует приписать параметру h , т. е. сколько молей «связанной» воды приходится на моль растворенного вещества. Лучше всего было бы определить параметр h каким-либо методом, не обращаясь к данным по активности, но различные экспериментальные методы дают разные результаты. Следует также заметить, что при выводе соотношения (1.231) неявно предполагалась неизменность значения h при переходе от больших концентраций к бесконечному разбавлению, что может не выполняться в некоторой переходной области концентраций.

1.6.5. Применение теории Дебая–Хюккеля к слабым электролитам

В ряде случаев ион-ионное взаимодействие необходимо учитывать при рассмотрении свойств растворов слабых электролитов. При этом общий подход, как и в случае сильных электролитов, состоит в использовании активности вместо концентрации в основных законах. Так, например, для слабого электролита ВА, диссоциирующего по уравнению



термодинамическая константа диссоциации имеет вид:

$$K_{\text{тд}} = \frac{a_{\text{В}^+} \cdot a_{\text{А}^-}}{a_{\text{ВА}}}. \quad (1.234)$$

Принимая во внимание соотношения между соответствующими концентрациями и активностями, нетрудно получить поправку на неидеальность раствора:

$$K_{\text{тд}} = \frac{c_{\text{В}^+} f_{\text{В}^+} \cdot c_{\text{А}^-} f_{\text{А}^-}}{c_{\text{ВА}} f_{\text{ВА}}} = K_{\text{дис}} \cdot \frac{f_{\text{В}^+} \cdot f_{\text{А}^-}}{f_{\text{ВА}}}. \quad (1.235)$$

Согласно теории Дебая–Хюккеля, неидеальность растворов электролитов связана с электростатическим взаимодействием ионов. Поэтому для незаряженных частиц ВА можно в первом приближении принять $f_{\text{ВА}} = 1$, следовательно:

$$K_{\text{тд}} = K_{\text{дис}} \cdot f_{\text{В}^+} \cdot f_{\text{А}^-} = K_{\text{дис}} \cdot f_{\pm}^2 \quad (1.236)$$

или

$$pK_{\text{тд}} = pK_{\text{дис}} - 2 \lg f_{\pm}, \quad (1.237)$$

где $pK_{\text{тд}}$ и $pK_{\text{дис}}$ – это отрицательные десятичные логарифмы $K_{\text{тд}}$ и $K_{\text{дис}}$ соответственно. Если выразить равновесные концентрации ионов 1–1 заряженного электролита через степень диссоциации α , то ионная сила раствора может быть представлена следующим образом:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\alpha c + \alpha c) = \alpha c. \quad (1.238)$$

Применяя предельный закон Дебая–Хюккеля (1.221) к рассматриваемому слабому электролиту, можно записать:

$$\lg f_{\pm} = -0.5 \sqrt{\alpha c}. \quad (1.239)$$

Подставляя уравнение (1.238) в (1.236), в итоге получаем:

$$pK_{\text{дис}} = pK_{\text{тд}} - \sqrt{\alpha c}, \quad (1.240)$$

т. е. константа диссоциации, выраженная через концентрацию, хотя и слабо, но зависит от концентрации.

Вычисление константы равновесия в разбавленных водных растворах уксусной кислоты (рис. 1.13), а также в водных растворах других слабых органических кислот подтверждают вывод о линейной зависимости $pK_{\text{дис}}$ от $\sqrt{\alpha c}$ с наклоном, предсказываемым предельным законом Дебая–Хюккеля. В более концентрированных растворах начинаются отклонения, связанные с неприменимостью предельного закона. Подстановка активностей вместо концентраций необходима и при записи выражений для ионного произведения воды в растворах с большой ионной силой, произведения растворимости, констант ассоциации комплексных соединений и т. п.

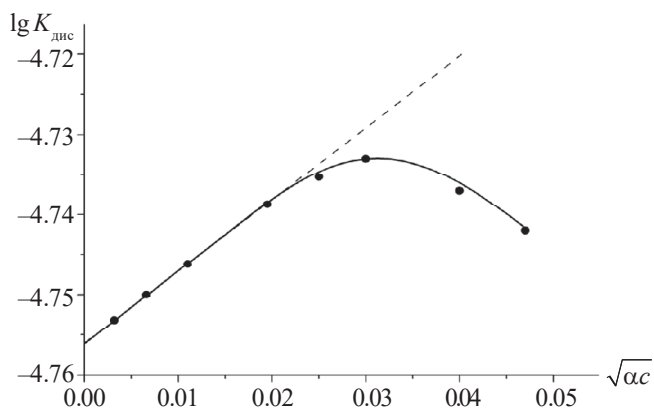


Рис. 1.13. Значения констант диссоциации уксусной кислоты при различных концентрациях

1.6.6. Растворимость и теория Дебая–Хюккеля

В общем случае термодинамическая константа – произведение растворимости для труднорастворимой соли $M_{v_+}A_{v_-}$ должна быть записана также с использованием активностей:

$$L = a_+^{v_+} a_-^{v_-}. \quad (1.241)$$

Если концентрацию насыщенного раствора труднорастворимой соли $M_{v_+}A_{v_-}$ обозначить через c , то концентрации катионов и анионов тогда равны v_+c и v_-c соответственно. С использованием введенных ранее соотношений для активностей ионов (см. уравнение (1.140)) выражение (1.241) может быть преобразовано:

$$L = (v_+c)^{v_+} f_+^{v_+} (v_-c)^{v_-} f_-^{v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} c^v f_{\pm}^v. \quad (1.242)$$

Так как в полученном уравнении речь идет о насыщенном растворе, то концентрация c в нем соответствует растворимости S . Из уравнения (1.242) следует, что растворимость, а следовательно, и произведение растворимости, вычисляемое через концентрации катионов и анионов труднорастворимой соли, не являются постоянной величиной. При добавлении к насыщенному раствору труднорастворимой соли другого электролита, не имеющего одноименных ионов, изменится ионная сила раствора; это приведет к изменению коэффициентов активности, в результате чего изменится концентрация растворенной соли. В отсутствие посторонних ионов концентрация раствора труднорастворимой соли очень мала, поэтому по свойствам он может быть представлен как *предельно разбавленный*, в котором коэффициенты активности близки к единице. Тогда уравнение (1.242) можно записать следующим образом:

$$L = v_+^v v_-^v S_0^v, \quad (1.243)$$

где S_0 – растворимость труднорастворимой соли при отсутствии в растворе других электролитов.

Приравняв правые части уравнений (1.242) и (1.243), несложно получить:

$$S = \frac{S_0}{f_{\pm}} \quad (1.244)$$

или

$$\lg S = \lg S_0 - \lg f_{\pm}. \quad (1.245)$$

Это свойство – изменение растворимости при изменении ионной силы раствора (в случае присутствия посторонних ионов) используют для определения коэффициентов активности. В сравнительно разбавленных растворах коэффициент активности зависит от зарядов ионов и в меньшей степени – от их природы. А так как коэффициенты активности в смеси зависят от общей суммарной концентрации ионов, то величины, полученные таким способом, относятся как к малорастворимой соли, так и к той соли, которая была добавлена. Конечно, такие соотношения отмечаются в тех случаях, когда добавленная соль не образует с малорастворимой солью комплексных соединений и когда твердая фаза в обоих случаях имеет один состав.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса. Дайте определение понятиям «электролит», «электролитическая диссоциация», «степень электролитической диссоциации». Какие коллигативные свойства растворов электролитов вам известны? Поясните смысл изотонического коэффициента и его связь со степенью диссоциации. Перечислите достоинства и недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса.

2. Дайте определение понятиям «ионофоры» и «ионогены». Какие механизмы образования растворов электролитов вы знаете?

3. Дайте определение понятию «энергия кристаллической решетки ионного кристалла». Как можно рассчитать энергию кристаллической решетки хлорида натрия с использованием модельного метода Борна и термодинамического цикла Борна–Габера? Дайте определение понятию «энергия сольватации ионов». Охарактеризуйте методы оценки энергии сольватации из экспериментальных данных и модельных представлений.

4. Дайте определение понятию «активность». Каков физический смысл коэффициента активности? Получите выражение, связывающие активности ионов с активностью электролита. Опишите экспериментальные методы определения коэффициентов активности. Что такое ионная сила раствора?

5. Сформулируйте основные положения теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля. Приведите математический вывод основного уравнения теории Дебая–Хюккеля для расчета среднеионного коэффициента активности. От каких параметров зависит радиус ионной атмосферы?

6. Дайте определения различным способам выражения концентрации растворов: массовая доля, молярность, нормальность, моляльность, мольная доля.

7. Рассчитайте pH водного раствора аммиака с концентрацией 0.1 моль/л, водного раствора уксусной кислоты с концентрацией 0.05 моль/л, водного раствора соляной кислоты с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Необходимые для расчета данные возьмите в справочнике.

8. В каком из перечисленных водных растворов: NaCl, AlCl₃, Na₂CO₃, если концентрации их одинаковы, при прочих равных условиях будет большее значение pH?

9. Рассчитайте произведение растворимости малорастворимой соли AgBr в воде на основании следующей информации: $\Delta G_f^0(\text{AgBr}_{\text{тв}}) = -95.94$ кДж/моль, $\Delta G_f^0(\text{Ag}^+) = 77.11$ кДж/моль, $\Delta G_f^0(\text{Br}^-_{\text{aq}}) = -102.8$ кДж/моль.

10. Запишите уравнение для вычисления ионной силы раствора электролита. Вычислите ионную силу раствора, содержащего Mg(NO₃)₂ с концентрацией 0.2 моль/л, K₂SO₄ с концентрацией 0.5 моль/л, FeBr₃ с концентрацией 0.3 моль/л.

11. Запишите уравнение, связывающее среднюю ионную активность a_{\pm} электролита CuBr₂ с активностью a этого электролита.

12. Два раствора одноосновных органических кислот с одинаковой концентрацией имеют разные степени диссоциации: в первом $\alpha = 0.2$, а во втором $\alpha = 0.5$. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?

13. Как изменится радиус ионной атмосферы при переходе от водного (диэлектрическая постоянная воды равна 81) раствора сильного электролита к спиртовому (диэлектрическая постоянная спирта равна 24) той же концентрации при той же температуре?

14. Как зависит средний ионный коэффициент активности от концентрации сильного электролита (в широком диапазоне концентраций)?

2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

2.1. Общие положения термодинамики переноса массы и энергии в сплошных средах

Физико-химические системы, находящиеся в состоянии равновесия в отсутствие действия на них внешних полей (химического, электрического, температурного, магнитного и т. д.), характеризуются равномерным распределением свойств по всему объему. Если при внешнем воздействии происходит нарушение равновесия, то в системе начинают протекать самопроизвольные процессы, за счет которых она стремится вернуться в равновесное состояние. Наложение внешних полей приводит к возникновению градиентов свойств, а процесс возвращения системы в равновесное состояние сводится к возникновению *потоков* этих свойств в направлении выравнивания их по объему. Эти процессы, возникающие под воздействием движущих сил, связанных с неравномерностью определенного свойства системы, и получили названия *явлений переноса*. К таким явлениям относятся перенос тепла (теплопроводность), перенос заряда (электропроводность), перенос массы (диффузия).

Впервые математическое описание процессов переноса теплоты (закон *Фурье*), заряда (закон *Ома*) и массы (закон *Фика*) было сделано в XIX в., а в 30-х гг. XX в. эти частные законы были обобщены в теории неравновесных процессов *Ларсом Онзагером* (1903–1975).

Известно, что при прохождении электрического тока через проводники носителями заряда в электрическом поле могут быть *электроны* и *ионы*. Электронной проводимостью обладают металлы и некоторые другие вещества, называемые иногда *проводниками первого рода*. Ионная проводимость наблюдается во многих химических соединениях, обладающих ионным строением, например, в солях в твердом и расплавленном состоянии, а также в водных и неводных растворах подобных соединений (*проводники второго рода*). Нередки случаи, когда в одном материале перенос заряда осуществляется одновременно и электронами, и ионами (*смешанная проводимость*).

Важнейшими представителями растворов электролитов являются водные растворы солей, кислот и оснований (щелочей), т. е. наиболее распространенных неорганических и многих органических соединений. Развитие теории проводимости в растворах электролитов неразрывно связано с разработкой представлений об ион-дипольных и ион-ионных взаимодействиях. Вторая половина XX в. ознаменовалась бурным развитием теории твердых

электролитов, истоками которой послужили работы *Френкеля* и *Шоттки*, а позже *Киуколы*, *Вагнера*, а также уральских ученых *С. В. Карпачева*, *В. Н. Чеботина*, *М. В. Перфильева*, *С. Ф. Пальгуева*.

При изучении электрохимических процессов в электролитических системах, т. е. системах, полностью или частично состоящих из ионов, большой интерес представляют закономерности, которым подчиняются потоки массы и заряда. Следует отметить, что в электролитах (жидких и твердых, представляющих индивидуальные вещества или растворы) перенос массы под действием градиента химического потенциала практически всегда сопровождается переносом заряда, так как частицы, участвующие в переносе, заряжены, а перенос заряда под действием электрического поля, в свою очередь, влечет перенос массы. Иными словами, процессы переноса массы и заряда в электролитах являются сопряженными.

Использование электролитических систем и электрохимических процессов в технических устройствах (в химических источниках тока: батареях, аккумуляторах, топливных элементах; в качестве датчиков, мембран и т. д.) и технологиях (гальванопластика, электролитическое получение металлов и газов, рафинирование, обогащение и пр.) делает необходимым знания законов, описывающих явления переноса. Эти знания являются обязательной частью электрохимии, без них невозможно освоение таких ее разделов, как электродные процессы и электрохимическая кинетика.

2.1.1. Теория Онзагера

Равновесие в любой химической системе, в том числе и в растворе электролита, является динамическим. Частицы, образующие раствор (молекулы растворителя, сольватированные в той или иной степени ионы), расплав и даже твердые тела, находятся в постоянном хаотическом тепловом движении. Однако в среднем эти движения разнонаправлены и суммарно (в системе в целом) перенос массы или заряда отсутствует.

В термодинамике необратимых процессов рассматриваются неравновесные явления переноса массы и энергии, протекающие с конечной скоростью. Впервые в 1822 г. в своей работе «Аналитическая теория теплоты» *Жозеф Фурье* (1768–1830) ввел представление о потоке и рассмотрел теорию теплопроводности. Вслед за этим в 1826 г. *Георг Ом* (1787–1854), используя представления Фурье, получил выражение известного закона прохождения электрического тока. Позднее, в 1855 г., немецкий ученый *Адольф Фик* (1829–1901) создал теорию процесса диффузии, применив методы Фурье и Пуассона к частным задачам диффузии. Математическое представление соответствующих законов имеет вид:

$$\text{закон теплопроводности (Фурье): } W = -\lambda \text{grad } T, \quad (2.1)$$

закон электропроводности (Ома): $j = -\sigma \text{grad } \varphi$, (2.2)

закон диффузии (Фика): $J_i^{\text{диф}} = -D_i \text{grad } c_i$. (2.3)

Современная неравновесная термодинамика ведет свое начало с работ Ларса Онзагера (1931), который вывел основные уравнения для линейных процессов и получил первые соотношения между так называемыми *кинетическими коэффициентами*.

Прежде чем формулировать положения теории Онзагера, введем определение *потока*, или *плотности потока*. Количественно скорость процесса переноса определяется значением плотности потока (J). Под **плотностью потока** понимают количество вещества, заряда, энергии (т. е. любого из рассматриваемых свойств), прошедшее за единицу времени через сечение единичной площади, расположенное перпендикулярно направлению потока. Плотность потока отличается от потока тем, что эта величина нормирована на единичную площадь поверхности поперечного сечения.

В основе теории Онзагера лежат два принципа: принцип линейности и принцип взаимности кинетических коэффициентов.

Принцип линейности. Физическая сущность этого принципа состоит в утверждении, что вблизи состояния термодинамического равновесия скорость необратимого процесса пропорциональна действующей силе (F_i). Иными словами, скорость процесса пропорциональна градиенту величины, вызывающей данный процесс. Математическая форма записи этого принципа может быть представлена следующим образом:

$$J_i = L \cdot F_i. \quad (2.4)$$

Коэффициент пропорциональности L носит название *кинетического коэффициента*.

По сути, это обобщенное представление описанных выше законов Фурье (2.1), Ома (2.2) и Фика (2.3). Единственное отличие уравнения Онзагера от последнего из частных уравнений (2.3) состоит в использовании градиента химического потенциала в качестве соответствующей термодинамической силы, вызывающей этот процесс, вместо градиента концентрации в законе Фика. Для процессов теплопроводности, электропереноса и диффузии кинетические коэффициенты связаны соответственно с коэффициентом теплопроводности (2.1), удельной электропроводностью (2.2) и коэффициентом диффузии (2.3). Движущей силой процесса переноса является в общем случае градиент обобщенного термодинамического потенциала ($F_i = -\text{grad } \psi$). В упомянутых выше примерах это соответственно градиенты температуры ($F_i = -\text{grad } T$), электрического потенциала ($F_i = -\text{grad } \varphi$) и химического потенциала ($F = -\text{grad } \mu$). Знак «минус» появляется вследст-

вие того, что поток и движущая сила являются векторными величинами, а, как правило, соответствующие градиенты, играющие роль этих движущих сил, направлены в противоположную потоку сторону. Из уравнения (2.4) понятно, что при одинаковом значении силы, вызывающей тот или иной процесс, последний протекает тем быстрее, чем большее значение имеет соответствующий кинетический коэффициент.

Принцип взаимности кинетических коэффициентов. Теория Онзагера приобретает исключительно важное значение при описании сложных процессов, получающихся путем наложения более простых процессов друг на друга. Так, например, воздействие постоянного электрического поля на раствор электролита приведет к возникновению переноса не только заряда, но и массы. При воздействии температурного поля на систему могут одновременно осуществляться процессы теплопроводности, а также диффузии и электропереноса (эффекты Соре и Зеебека соответственно). То есть поток одной природы может быть вызван воздействием на систему сил различной природы. Следовательно, в общем виде процессы переноса, протекающие в системе, могут быть представлены следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} \cdot F_1 + L_{12} \cdot F_2 + L_{13} \cdot F_3 + \dots + L_{1i} \cdot F_i, \\ J_2 &= L_{21} \cdot F_1 + L_{22} \cdot F_2 + L_{23} \cdot F_3 + \dots + L_{2i} \cdot F_i, \\ J_3 &= L_{31} \cdot F_1 + L_{32} \cdot F_2 + L_{33} \cdot F_3 + \dots + L_{3i} \cdot F_i, \\ &\dots \dots \dots \text{и т. д.} \\ J_i &= L_{i1} \cdot F_1 + L_{i2} \cdot F_2 + L_{i3} \cdot F_3 + \dots + L_{ii} \cdot F_i. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Здесь диагональные кинетические коэффициенты $L_{11}, L_{22}, L_{33}, \dots, L_{ii}$ отвечают «чистым» процессам, тогда как остальные отвечают процессам взаимного влияния. Суть принципа взаимности можно сформулировать следующим образом: если i -тый поток (J_i) вызывается j -той силой, то и j -тый поток (J_j) в равной мере вызывается i -той силой. Аналитически это можно представить в виде равенства перекрестных кинетических коэффициентов:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (2.6)$$

2.1.2. Диффузия

Перенос массы в химической системе может осуществляться за счет различных механизмов, например, путем конвекции или диффузии. Конвекция называется перемешиванием разных по физической природе слоев системы. Конвекция может происходить из-за разной плотности различных слоев в объеме раствора. Последнее может быть обусловлено неодинаковой концентрацией или температурой слоев раствора. Конвекция может быть вызвана искусственным перемешиванием. Диффузия

называется перенос вещества в неподвижной среде (например, в среде растворителя, в кристаллической решетке) под влиянием градиента концентрации (химического потенциала). Скорость диффузии количественно оценивается значением *потока*, т. е. количеством вещества, проходящим через данное поперечное сечение в единицу времени, или *плотности потока*, т. е. количеством вещества, проходящим через поперечное сечение единичной площади за единицу времени:

$$J_i^{\text{диф}} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm_i}{dt}. \quad (2.7)$$

Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика.

Согласно *первому закону Фика*, скорость диффузии, количественно выражаемая плотностью потока массы $J_i^{\text{диф}}$, пропорциональна градиенту концентрации $\text{grad } c_i = \frac{dc_i}{dx}$ (изменению концентрации на единицу длины пути):

$$J_i^{\text{диф}} = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (2.8)$$

где D_i – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии* частиц i -го сорта.

Из уравнения (2.8) очевидно, что по физическому смыслу коэффициент диффузии численно равен плотности потока при градиенте концентрации, равном единице. Размерность коэффициента диффузии – $\text{м}^2/\text{с}$. Учитывая, что процессы диффузии протекают медленно, на практике часто за единицы длины принимают сантиметры, а времени – минуты, часы и даже сутки. Знак минус соответствует тому, что диффузия вещества направлена в сторону меньшей концентрации, т. е. в направлении, противоположном возрастанию концентрации. Уравнение первого закона Фика характеризует систему в определенный момент времени, что позволяет широко применять его в случаях так называемой *стационарной диффузии*, т. е. при условии, что градиент концентрации остается неизменным во времени

$\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_x = 0$. Здесь уместно дать пояснение термину «*стационарный процесс*»,

под которым понимают такой процесс, параметры которого остаются неизменными во времени в каждой точке системы, например, $\frac{dc_i}{dx} = \text{const}$. По-

скольку в реальных процессах это условие далеко не всегда реализуется, необходимо рассматривать изменение условий процесса диффузии во времени.

Второй закон Фика устанавливает зависимость концентрации в данной точке диффузионной среды от времени. Пусть в цилиндрической трубе площадью S протекает диффузия в направлении, указанном стрелкой (рис. 2.1).

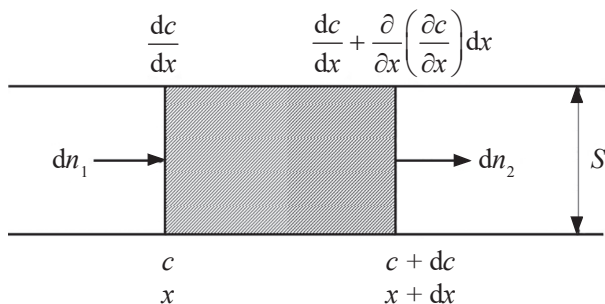


Рис. 2.1. Схема для вывода второго закона Фика

Прирост количества вещества dM (в молях) в заштрихованном элементе объема за бесконечно малый отрезок времени $d\tau$ равен разности между количеством вещества, перенесенном в результате диффузии через сечение 1 в выделенный элемент объема (dn_1), и количеством удаленного вещества из выделенного элемента объема через сечение 2 (dn_2):

$$dM_i = dn_{i_1} - dn_{i_2}. \quad (2.9)$$

Комбинация уравнений (2.7) и (2.8) позволяет записать следующие уравнения:

$$dn_{i_1} = -D_i S \left(\frac{dc_i}{dx} \right) d\tau, \quad (2.10)$$

$$dn_{i_2} = -D_i S \left[\left(\frac{dc_i}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(\frac{dc_i}{dx} \right) dx \right] d\tau. \quad (2.11)$$

Подставляя уравнения (2.10) и (2.11) в (2.9), получаем:

$$dM_i = D_i S \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} \right) \cdot dx \cdot d\tau. \quad (2.12)$$

Изменение концентрации в рассматриваемом элементе объема за время $d\tau$ вследствие прироста количества вещества dM_i составляет:

$$dc_i = \frac{dM_i}{S dx}. \quad (2.13)$$

Откуда

$$dM_i = S \cdot dx \cdot dc. \quad (2.14)$$

Подставляя уравнение (2.14) в (2.12), в итоге получаем:

$$\left(\frac{dc_i}{d\tau}\right)_x = D_i \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2}\right)_\tau. \quad (2.15)$$

Последнее уравнение, представляющее собой аналитическое выражение *второго закона Фика*, показывает, что скорость изменения концентрации в каждой точке прямо пропорциональна пространственному изменению градиента концентрации.

Сравнение первого закона Фика (2.8) и уравнения Онзагера для потока массы, описывающего только диффузию:

$$J_i^{\text{диф}} = -L \cdot \frac{d\mu_i}{dx}, \quad (2.16)$$

позволяет сопоставить кинетический коэффициент L с коэффициентом диффузии D_i . Для этого уравнение связи химического потенциала с активностью (концентрацией)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln f_i \quad (2.17)$$

продифференцируем по x :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_i}{dx} &= RT \left[\frac{d \ln c_i}{dx} + \frac{d \ln f_i}{dx} \right] = \\ &= RT \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right] \cdot \frac{d \ln c_i}{dx} = \frac{RT}{c_i} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right] \cdot \frac{dc_i}{dx}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Подставляя выражение градиента химического потенциала (2.18) в уравнение (2.16), записанное для потока диффузии при условии отсутствия других движущих сил, вызывающих поток массы, получим:

$$J_i^{\text{диф}} = -L \cdot \frac{RT}{c_i} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right] \cdot \frac{dc_i}{dx}. \quad (2.19)$$

Сравнивая уравнения (2.19) и (2.8), можно получить связь между коэффициентом диффузии и кинетическим коэффициентом в уравнении Онзагера:

$$D_i = L \cdot \frac{RT}{c_i} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right] \quad (2.20)$$

или

$$L = \frac{D_i c_i}{RT} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right]^{-1}. \quad (2.21)$$

Для случая идеальных систем, когда коэффициент активности $f_i = 1$, уравнение (2.20) упрощается:

$$D_i = L \cdot \frac{RT}{c_i} \quad (2.22)$$

или

$$L = \frac{D_i c_i}{RT}. \quad (2.23)$$

Выражение для потока диффузии тогда можно представить в виде:

$$J_i^{\text{диф}} = -\frac{D_i c_i}{RT} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right]^{-1} \cdot \frac{d\mu_i}{dx}, \quad (2.24)$$

или для идеальной системы (предельно разбавленный раствор: $c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1, D_i \rightarrow D_i^\infty$):

$$J_i^{\text{диф}} = -\frac{D_i^\infty c_i}{RT} \cdot \frac{d\mu_i}{dx}. \quad (2.25)$$

Отсюда видно, что плотность потока диффузии пропорциональна концентрации i -тых частиц.

2.1.3. Миграция

М и г р а ц и е й называют перенос вещества (массы) под действием электрического поля, т. е. движущей силой переноса в данном случае является градиент электрического потенциала: $\text{grad } \varphi = \frac{d\varphi}{dx}$. Эту же величину с обратным знаком еще называют *напряженностью электрического поля* (падение напряжения между двумя точками на единичном расстоянии).

Плотность потока частиц может быть представлена как произведение концентрации движущихся частиц на скорость их перемещения вдоль направления движущей силы:

$$J_i^{\text{мигр}} = c_i \cdot v_i. \quad (2.26)$$

Поскольку в данном случае речь идет о переносе заряженных частиц, то очевидно, что их скорость движения пропорциональна приложенному электрическому полю:

$$v_i = u_i \cdot \frac{d\varphi}{dx}, \quad (2.27)$$

здесь u_i — скорость движения заряженной частицы в поле единичного градиента потенциала $\left(\frac{d\varphi}{dx} = 1 \text{ В/м} \right)$, называемая **абсолютной скоростью**.

Подставляя уравнение для скорости движения частицы (2.27) в выражение для потока миграции (2.26) и учитывая, что направление движения катионов ($z_i > 0$) совпадает с направлением поля, а направление движения анионов ($z_i < 0$) противоположно ему, получаем:

$$J_i^{\text{мигр}} = -\frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \frac{d\varphi}{dx}. \quad (2.28)$$

В уравнении (2.28) множитель $\frac{z_i}{|z_i|}$ регулирует лишь различие в знаках для переноса катионов и анионов и в некоторых случаях для удобства преобразований может быть заменен на $\frac{|z_i|}{z_i}$.

2.1.4. Перенос массы в растворах электролитов.

Электрохимический потенциал

В общем случае ионы движутся как под действием градиента химического потенциала, так и под действием градиента электрического потенциала. Поэтому общий поток ионов (материальных частиц) представляет собой сумму потоков диффузии и миграции:

$$J_i = J_i^{\text{диф}} + J_i^{\text{мигр}} = -\frac{D_i c_i}{RT} \cdot \frac{d\mu_i}{dx} - \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \frac{d\varphi}{dx}. \quad (2.29)$$

Полный дифференциал функции Гиббса для системы, в которой наряду с химической работой может осуществляться и электрическая работа (т. е. реализуется направленное перемещение заряженных частиц), можно записать следующим образом:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \varphi dq_i. \quad (2.30)$$

Суммарный заряд, переносимый частицами (ионами) i -го сорта, рассчитывается так:

$$q_i = z_i e N_A n_i = z_i F n_i, \quad (2.31)$$

где $F = eN_A$ — это константа, называемая *числом Фарадея*.

При $T, P = \text{const}$ и с учетом (2.31) уравнение (2.30) упрощается:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \varphi dn_i = \sum_i (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i. \quad (2.32)$$

Выражение в скобках отражает обобщенное действие химических и электрических сил и называется *электрохимическим потенциалом*:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi. \quad (2.33)$$

Тогда в случае потока массы, вызванного одновременным воздействием градиентов химического и электрического потенциалов, можно говорить, что движущей силой такого процесса является градиент электрохимического потенциала:

$$\text{grad } \tilde{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } \varphi. \quad (2.34)$$

Из общего условия термодинамического равновесия ($dG_{p,T} = 0$) следует, что в системе не протекают направленные процессы, т. е. отсутствуют направленные потоки массы и заряда, и, значит, движущая сила суммарного электрохимического процесса равна нулю:

$$\text{grad } \tilde{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } \varphi = 0. \quad (2.35)$$

Из уравнения (2.35) видно, что электрохимическое равновесие, характеризующееся неизменным во времени распределением данного сорта ионов вдоль направления переноса, может быть достигнуто при условии $\text{grad } \mu_i \neq 0$ и $\text{grad } \varphi \neq 0$, а отсутствие суммарного переноса может быть результатом взаимной компенсации градиентов химического и электрического потенциалов:

$$\text{grad } \mu_i = -z_i F \text{grad } \varphi. \quad (2.36)$$

Отсутствие суммарного потока массы

$$J_i = J_i^{\text{диф}} + J_i^{\text{мигр}} = 0 \quad (2.37)$$

или

$$-J_i^{\text{мигр}} = J_i^{\text{диф}} \quad (2.38)$$

позволяет установить связь между коэффициентом диффузии D_i и абсолютной скоростью движения ионов u_i . Из уравнения (2.38) с учетом (2.24) и (2.28) следует:

$$\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi = -\frac{D_i c_i}{RT} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right]^{-1} \text{grad } \mu_i. \quad (2.39)$$

Принимая во внимание уравнение (2.36), несложно получить:

$$\frac{u_i}{|z_i| F} = \frac{D_i}{RT} \left[1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right]^{-1}, \quad (2.40)$$

а для систем при бесконечном разбавлении

$$\frac{u_i^\infty}{|z_i| F} = \frac{D_i^\infty}{RT}. \quad (2.41)$$

Уравнение (2.41) называется *уравнением Нернста–Эйнштейна* и связывает коэффициент диффузии и абсолютную скорость движения ионов в идеальной системе (бесконечно разбавленном растворе).

2.2. Электрическая проводимость растворов электролитов

2.2.1. Удельная, эквивалентная и мольная электропроводность растворов электролитов

Электрическим током называется направленный перенос заряда в соответствии с законом Ома:

$$I = \frac{U}{R}, \quad (2.42)$$

где I – сила тока; U – приложенное напряжение; R – сопротивление проводника.

Поскольку носителями зарядов в растворах электролитов являются ионы, то протекание электрического тока, т. е. направленное движение зарядов, одновременно сопровождается переносом массы (возникновением потоков миграции). Во избежание осложнений, связанных с одновременной диффузией, при изучении электропроводности растворов эксперимент необходимо проводить таким образом, чтобы при движении ионов не возникал градиент химического потенциала. Этого можно достичь при использовании переменного тока достаточно высокой частоты. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения и $\text{grad } \mu_i = 0$.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов может быть связано с геометрическими размерами проводника (проводящей среды) по формуле

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.43)$$

где ρ – удельное сопротивление; l – длина проводника (расстояние между электродами); S – площадь поперечного сечения проводника (для растворов – площадь электродов). Величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (2.44)$$

называется *удельной электропроводностью*. Из формул (2.42) и (2.43) следует, что размерность удельной электропроводности $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м}$. Таким образом, *удельной электропроводностью* называется величина, обратная электрическому сопротивлению объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Формула (2.42) может быть легко трансформирована в приведенную ранее формулу (2.2). Выразим плотность тока через силу тока:

$$i = \frac{I}{S}. \quad (2.45)$$

Поставим силу тока в соответствии с законом Ома (2.42), а сопротивление выразим через геометрические размеры проводника (2.43). С учетом (2.44) и того, что градиент электрического потенциала – это и есть падение напряжения на единичной длине (с учетом знака), получим:

$$i = \frac{U}{S \cdot R} = \frac{U}{S \cdot \rho \frac{l}{S}} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{U}{l} = -\alpha \cdot \text{grad } \phi. \quad (2.46)$$

По определению, плотность электрического тока, который возникает под действием электрического поля ($\text{grad } \phi$), это количество зарядов, переносимых через поперечное сечение единичной площади за 1 с. Поскольку в растворе электролита носителями заряда являются ионы, то их количество, проходящее под действием электрического поля ($\text{grad } \phi$) через поперечное сечение единичной площади за 1 с, определяется плотностью потока миграции. Если заряд одного моля соответствующих ионов равен: $z_i e N_A = z_i F$, то несложно преобразовать количество вещества в количество зарядов, используя уравнение (2.28):

$$i_i = z_i F J_i^{\text{мигр}} = \pm z_i F c_i u_i \frac{d\phi}{dx}, \quad (2.47)$$

здесь пока для простоты опустим множитель (знак), определяющий направление переноса, использованный ранее в формуле (2.28).

Сравнение уравнений (2.46) и (2.47) показывает, что удельная электропроводность должна быть прямо пропорциональна концентрации носителей заряда.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рис. 2.2.

При $c \rightarrow 0$ величина α стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-5} См/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих при частичной диссоциации воды. С ростом концентрации электролита в сильно разбавленных растворах удельная электропроводность α сначала увеличивается практически прямолинейно, что объясняется увеличением числа ионов (носителей заряда) в растворе в соответствии с формулой (2.47). Однако чем больше ионов появляется в единице объема раствора, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, вызывающее замедление движения ионов, а также их

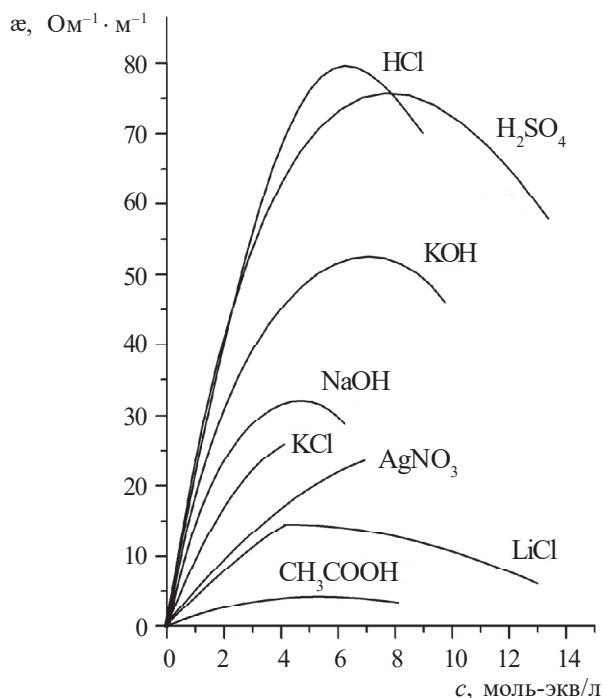


Рис. 2.2. Зависимость удельной электропроводности некоторых водных растворов электролитов от концентрации

ассоциацию. Такие взаимодействия приводят к тому, что абсолютная скорость движения ионов u_i в электрическом поле уменьшается с ростом концентрации. Поэтому удельная электропроводность с возрастанием концентрации довольно скоро начинает отклоняться от линейной зависимости и для многих сильных электролитов проходит через максимум (см. рис. 2.2).

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность κ делят на концентрацию. В случае если в качестве концентрации выбрана нормальность электролита $N = \nu_+ z_+ c = \nu_- |z_-| c$, полученную величину

$$\lambda = \frac{\kappa}{N} = \frac{\kappa}{\nu_+ z_+ c} = \frac{\kappa}{\nu_- |z_-| c} \quad (2.48)$$

называют *эквивалентной электропроводностью*, а при использовании молярной концентрации c получают *молярную электропроводность*:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}. \quad (2.49)$$

При использовании значения удельной электропроводности, выраженной в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, концентрацию N (или c) следует выражать в моль-экв/м³

(или моль/м³). Поскольку общепринятыми размерностями эквивалентной (N) и молярной (c) концентраций являются моль-экв/л и моль/л соответственно, $N(\text{моль-экв/м}^3) = 1000(\text{л/м}^3) \cdot N(\text{моль-экв/л})$, $c(\text{моль/м}^3) = 1000(\text{л/м}^3) \cdot c(\text{моль/л})$, то это часто учитывают при записи соответствующих уравнений, например:

$$\lambda = \frac{\kappa(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})}{1000N(\text{моль-экв/л})} = \frac{\kappa(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})}{1000v_+z_+c(\text{моль/л})} = \frac{\kappa(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})}{1000v_-|z_-|c(\text{моль/л})}. \quad (2.50)$$

Следует отметить, что для удобства записи удельную электропроводность выражают в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тогда и концентрация c должна быть выражена в моль/см³. Так как $c(\text{моль/см}^3) = c(\text{моль/л})/1000(\text{см}^3/\text{л})$, уравнение (2.48) преобразуется к виду:

$$\lambda = \frac{1000\kappa(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})}{N(\text{моль-экв/л})} = \frac{1000\kappa(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})}{v_+z_+c(\text{моль/л})} = \frac{1000\kappa(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})}{v_-|z_-|c(\text{моль/л})}. \quad (2.51)$$

Нетрудно показать, что размерностью эквивалентной электропроводности в уравнении (2.50) будет $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль-экв}$, а в уравнении (2.51) – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$.

Таким образом, эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Чем меньше концентрация электролита, тем больший объем его надо взять, чтобы в нем содержался 1 моль-экв вещества, и, следовательно, тем больше будет площадь электродов, покрытая раствором. Иными словами, уменьшение числа носителей тока в единице объема по мере уменьшения концентрации (увеличения разведения) компенсируется увеличением «поперечного сечения» проводника. Поэтому если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях.

В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (рис. 2.3).

При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ^∞ , отвечающему *отсутствию ион-ионных взаимодействий*. Для иллюстрации этого часто используют графическое представление в координатах $\lambda = f(1/c)$ (рис. 2.4).

В растворах слабых электролитов, степень диссоциации которых мала, выход λ на свои предельные значения экспериментально наблюдать не удастся.

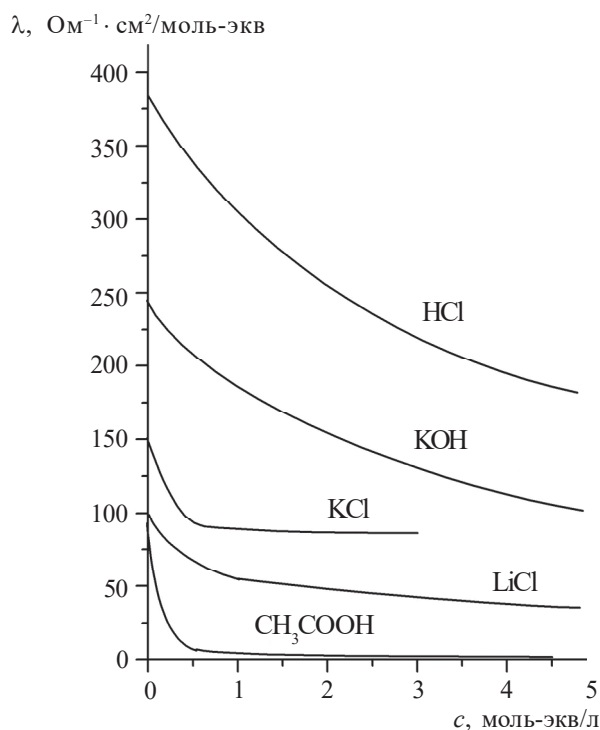


Рис. 2.3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов электролитов от концентрации

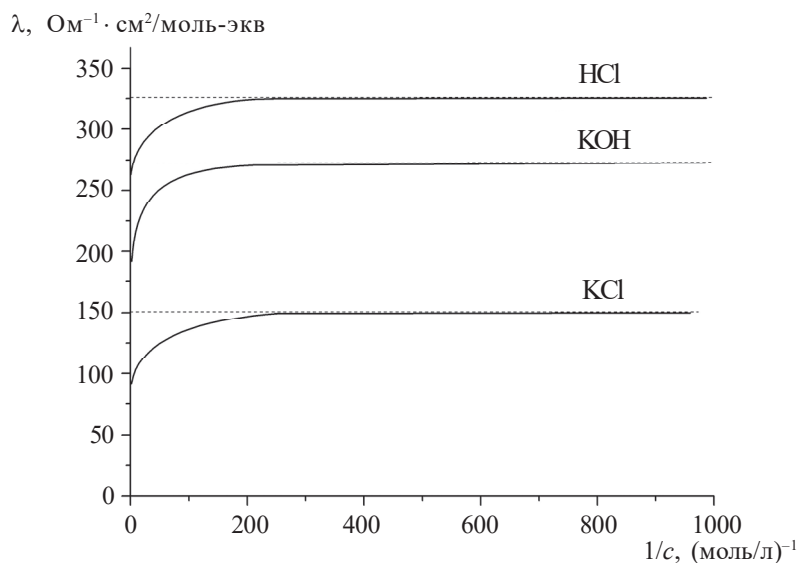


Рис. 2.4. Зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов некоторых электролитов от разведения

2.2.2. Измерение электропроводности растворов

Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока, электрическая схема которого изображена на рис. 2.5.

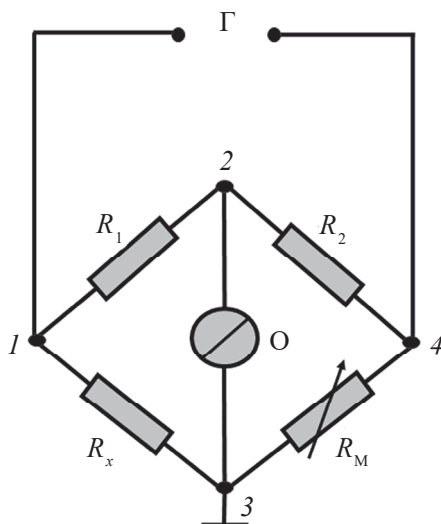


Рис. 2.5. Схема моста переменного тока для измерения электропроводности:

R_1 , R_2 – сопротивления; R_M – переменное сопротивление;
 R_x – измеряемое сопротивление; Γ – генератор переменного тока; O – осциллограф

Примеры внешнего вида экспериментальной ячейки для измерений, которая обозначена на электрической схеме (рис. 2.5) как R_x , изображены на рис. 2.6. Изменяя значение переменного сопротивления R_M (магазина сопротивлений), добиваются отсутствия разности потенциалов (тока) на участке цепи 2–3. Это условие означает, что падение напряжения на сопротивлении R_1 равно падению напряжения на ячейке R_x . Тогда, используя закон Ома, можно записать:

$$U_{1-2} = U_{1-3} = I_{1-2-4} \cdot R_1 = I_{1-3-4} \cdot R_x. \quad (2.52)$$

Падения напряжения на сопротивлениях R_2 и R_M тоже будут равны:

$$U_{2-4} = U_{3-4} = I_{1-2-4} \cdot R_2 = I_{1-3-4} \cdot R_M. \quad (2.53)$$

Разделив уравнение (2.52) на (2.53), несложно получить:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_M}. \quad (2.54)$$

Ячейка для измерения представляет собой стеклянный сосуд с впаянными в него, как правило платиновыми, электродами (рис. 2.6). Конструкция подобных сосудов может быть самой разнообразной, важно лишь, чтобы электроды были укреплены неподвижно.

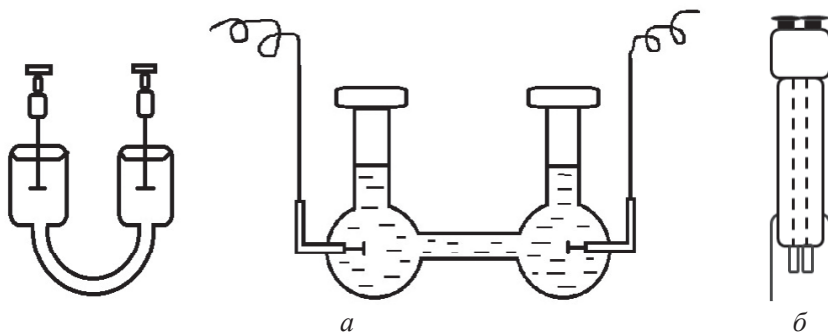


Рис. 2.6. Сосуды для измерения электропроводности:
a – для растворов, обладающих большой проводимостью;
б – для растворов с малой проводимостью

Общее сопротивление раствора внутри сосуда должно быть не менее 1000 Ом и не более 50 000 Ом, так как иначе возникнут затруднения, связанные с поляризацией электродов (большой ток), либо большие погрешности в измерении сопротивления. Так как электропроводность растворов может изменяться в больших пределах, то и сосуды для разных электролитов следует выбирать различные. Для растворов с большой электропроводностью нужно использовать сосуды с маленькими электродами, достаточно далеко отстоящими один от другого (рис. 2.6, *a*). При измерении плохо проводящих растворов, наоборот, лучше использовать сосуд такой конструкции, чтобы величина $\frac{l}{S}$ была возможно меньшей (рис. 2.6, *б*).

Поскольку измеряемое сопротивление R_x зависит от геометрии ячейки, размеров электродов и расстояния между ними, то практически всегда определяют константу ячейки:

$$k = \kappa \cdot R_x = \frac{l}{S}, \quad (2.55)$$

используя стандартный раствор с известным значением κ . Так, например, в растворе KCl, содержащем в 1 кг воды 0.7453 г соли, при 18 °C $\kappa = 0.0122$ См/м.

2.2.3. Подвижность ионов. Законы Кольрауша

Как было показано в п. 2.2.1, плотность электрического тока можно связать с плотностью потока миграции уравнением (2.47). Однако следует иметь в виду, что в растворе электролита ток переносится катионами и анионами. Поэтому плотность тока в растворе бинарного электролита при условии $\text{grad } \mu = 0$, используя уравнение (2.47), можно описать следующим образом:

$$i = z_+ F J_+^{\text{мигр}} + z_- F J_-^{\text{мигр}} = -z_+ F c_+ u_+ \frac{d\varphi}{dx} + z_- F c_- u_- \frac{d\varphi}{dx}. \quad (2.56)$$

Так как в уравнении (2.56) учтены знаки зарядов катионов и анионов, поэтому соответствующие множители $\frac{z_i}{|z_i|}$ опущены.

В общем случае, когда электролит не полностью диссоциирован (степень диссоциации $\alpha < 1$), концентрации катионов и анионов можно выразить через общую концентрацию электролита c :

$$c_+ = \alpha v_+ c, \quad (2.57)$$

$$c_- = \alpha v_- c. \quad (2.58)$$

Из условия электронейтральности раствора электролита $z_+ c_+ = -z_- c_-$, с учетом уравнений (2.57) и (2.58), следует:

$$z_+ \alpha v_+ c = -z_- \alpha v_- c. \quad (2.59)$$

Тогда, подставляя концентрации ионов (2.57) и (2.58) в уравнение для плотности тока (2.56) и производя замену с учетом уравнения (2.59), можно получить:

$$i = -z_+ v_+ \alpha c F(u_+ + u_-) \frac{d\varphi}{dx}. \quad (2.60)$$

Сравнивая полученное уравнение с законом Ома (2.46), в котором удельная электропроводность преобразована в эквивалентную по уравнению (2.48):

$$i = -z_+ v_+ c \lambda \frac{d\varphi}{dx}, \quad (2.61)$$

приходим к выводу, что

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-) = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-), \quad (2.62)$$

где величины $\lambda_+ = F u_+$ и $\lambda_- = F u_-$ называются *подвижностями* (ионов) катионов и анионов соответственно. В растворах сильных электролитов, для которых $\alpha = 1$:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (2.63)$$

При бесконечном разведении ($c \rightarrow 0$), когда $\alpha \rightarrow 1$, уравнение (2.62) независимо от типа электролита трансформируется следующим образом:

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (2.64)$$

где λ_+^∞ и λ_-^∞ — предельные подвижности ионов.

Уравнения (2.63) и (2.64) отражают закон Кольрауша, физическая сущность которого состоит в том, что в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Разделив уравнение (2.62) на уравнение (2.64) и несколько преобразовав результат, получим:

$$\lambda = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} \lambda^\infty = \alpha \cdot f_\lambda \cdot \lambda^\infty, \quad (2.65)$$

где $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$ — коэффициент электропроводности.

Из теории Аррениуса следует, что подвижности ионов не зависят от концентрации (т. е. $\lambda_i = \lambda_i^\infty$ или $u_i = u_i^\infty$), а отличие электропроводности раствора определенной концентрации λ от электропроводности бесконечно разбавленного раствора λ^∞ обусловлено только частичной диссоциацией электролита. Такое приближение приемлемо для слабых электролитов, в которых можно пренебречь ион-ионным взаимодействием. В этом случае $f_\lambda \approx 1$. При таком допущении уравнение (2.65) упрощается:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda^\infty. \quad (2.66)$$

Иногда соотношение (2.66) формально применяют и к сильным электролитам, говоря о *кажущейся степени диссоциации*, хотя в этом случае правильнее было бы, используя уравнение (2.65), говорить об отличном от единицы значении *коэффициента проводимости* f_λ , принимая степень диссоциации $\alpha = 1$. Действительно, в сильных электролитах в результате ион-ионных взаимодействий $u_i < u_i^\infty$ и, следовательно, $f_\lambda < 1$.

Для слабого 1–1 зарядного электролита константа диссоциации записывается в форме уравнения (1.7), а при условии $\alpha \ll 1$ оно упрощается до уравнения (1.10). Тогда, выразив степень диссоциации α из уравнения (2.66), подставив ее в уравнение (1.10) и прологарифмировав последнее, получим:

$$\lg \lambda = \frac{1}{2} \lg K_{\text{дис}} + \lg \lambda^\infty - \frac{1}{2} \lg c = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (2.67)$$

Такая зависимость эквивалентной электропроводности для слабых электролитов подтверждается экспериментально.

Для разбавленных растворов сильных 1–1 зарядных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение

$$\lambda = \lambda^\infty - \text{const} \sqrt{c}. \quad (2.68)$$

Следует отметить, что зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации не может быть объяснена из выводов теории Аррениуса без привлечения представлений об ион-ионных взаимодействиях.

2.2.4. Законы электролиза Фарадея

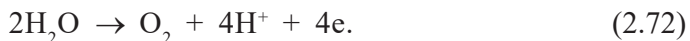
Общеизвестно, что электрический ток — это направленное движение заряженных частиц. В металлах такими частицами (носителями заряда) выступают *электроны*, а в растворах электролитов — *ионы* (катионы и анионы). Если через цепь, состоящую из металлических электродов и раствора электролита, пропускать постоянный электрический ток, то на границе раздела фаз неизбежно должны осуществляться электрохимические реакции, т. е. окислительно-восстановительные процессы с участием электронов, сопровождающиеся превращением вещества. Эти реакции, протекающие на электродах в результате прохождения электрического тока, называются *электролизом*. Например, при электролизе раствора хлорида меди CuCl_2 на отрицательном электроде будут восстанавливаться катионы меди, т. е. к ним присоединяются электроны:



Одновременно на аноде будет происходить окисление хлорид-ионов, т. е. отдача ими электронов:



В электрохимии принято *электрод*, на котором протекает *процесс восстановления*, называть *катодом*, а *электрод*, на котором протекает *процесс окисления*, — *анодом*. Следует заметить, что не всегда ионы, участвующие в переносе заряда в растворах, являются участниками электрохимических реакций, протекающих на электродах. Так, например, при пропускании постоянного электрического тока через раствор сульфата калия K_2SO_4 носителями заряда будут ионы K^+ и SO_4^{2-} , в то время как в процессах передачи заряда на электродах будут участвовать молекулы воды:



Вопрос о том, какие вещества или частицы в действительности будут претерпевать превращения на том или ином электроде, должен решаться, прежде всего, в термодинамическом аспекте, показывающем, какой из процессов выгоднее энергетически. При более детальном рассмотрении должен приниматься во внимание и кинетический аспект. Эти вопросы будут рассмотрены в следующих главах учебника.

Соотношения между количеством электричества, прошедшем через систему в процессе электролиза, и количеством веществ, претерпевших превращения в ходе реакций, описываются *законами Фарадея*.

1-й закон. Масса m вещества, претерпевшего превращение на электроде при прохождении через него постоянного тока, пропорциональна количеству пропущенного электричества, т. е. силе тока и времени:

$$m = k_{\text{эx}} \cdot Q = k_{\text{эx}} I \tau. \quad (2.73)$$

Константу пропорциональности $k_{\text{эx}}$ называют *электрохимическим эквивалентом*. По физическому смыслу *э л е к т р о х и м и ч е с к и й э к в и в а л е н т* — это масса вещества, претерпевшего превращение на электроде при пропускании 1 Кл электричества.

2-й закон. При прохождении через систему фиксированного количества электричества массы различных веществ, претерпевших превращения в процессе электродных реакций, пропорциональны массам их химических эквивалентов ($M_{\text{эi}}$). Аналитически этот закон при $Q = \text{const}$ можно представить следующим образом:

$$\frac{m_1}{M_{\text{э1}}} = \frac{m_2}{M_{\text{э2}}} = \dots = \frac{m_i}{M_{\text{эi}}}. \quad (2.74)$$

Чтобы масса претерпевшего превращения по одному из уравнений (2.69)–(2.72) вещества стала равной эквивалентной массе, необходимо участие в реакции 1 моля электронов, и тогда количество электричества, прошедшее через электрод, можно вычислить:

$$Q_{\text{э}} = N_{\text{А}} \cdot e = F = 96\,487 \text{ Кл}, \quad (2.75)$$

здесь $N_{\text{А}}$ — число Авогадро; e — заряд электрона. Это значение ($Q_{\text{э}} = F = 96\,487 \text{ Кл}$) носит название *к о н с т а н т ы Ф а р а д е я* и представляет собой суммарный заряд одного моля электронов. В случае $Q_{\text{э}} = F$ первый закон Фарадея принимает вид:

$$M_{\text{эi}} = k_{\text{эx}} \cdot F. \quad (2.76)$$

Разделив уравнение (2.73) на (2.76), несложно получить:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot M_{\text{эi}}. \quad (2.77)$$

Уравнение (2.77) называют *объединенным* выражением первого и второго законов Фарадея.

Законы Фарадея являются *общими* и *точными* (или, как иногда говорят, абсолютными) законами электрохимии. Однако на практике при проведении электрохимических процессов часто наблюдают *отклонения* от этих законов: масса, практически полученная в эксперименте ($m_{\text{пр}}$), не соответствует массе теоретической ($m_{\text{теор}}$), рассчитанной по уравнению (2.77). Эти отклонения являются кажущимися и возникают за счет одновременного

протекания неучтенных побочных процессов, или химических реакций, в которые вступает продукт, или неконтролируемых потерь продукта. Эффективность электрохимического процесса оценивается величиной, называемой *выходом по току*, которая равна отношению массы практически полученного продукта при пропускании определенного количества электричества ($Q = \text{const}$) и теоретически вычисленного по формуле (2.77):

$$\omega = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}}. \quad (2.78)$$

Также выход по току можно связать с теоретически и практически требуемыми значениями количества электричества (или теоретической и практической силой тока при фиксированном времени; или теоретическим и практическим временем электролиза при фиксированной силе тока) для получения определенного количества продукта m_i . Так, для $m_i = \text{const}$:

$$\omega = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{пр}}}, \quad (2.79)$$

а с учетом того, что $Q = I \cdot \tau$, можно, вводя дополнительные условия, получить:

– при заданном времени электролиза:

$$\omega = \frac{I_{\text{теор}}}{I_{\text{пр}}}; \quad (2.80)$$

– при фиксированной силе тока:

$$\omega = \frac{\tau_{\text{теор}}}{\tau_{\text{пр}}}. \quad (2.81)$$

Если побочных явлений не происходит (а также при выполнении условия 100 %-ной ионной проводимости среды), выход по току должен равняться единице. Это широко используют на практике в *кулонометрии* для точного определения количества электричества, протекающего через цепь. Метод кулонометрии сводится к тому, что для измерения количества электричества в электрическую цепь последовательно включают *кулонометр*, в котором происходит электролиз, не осложняющийся побочными явлениями (т. е. точно подчиняющийся законам Фарадея). Известны три типа кулонометров: весовые, объемные и титрационные. В *весовых* кулонометрах (чаще всего они бывают серебряные или медные) количество электричества рассчитывается по привесу катода. В *объемных* кулонометрах расчет производится на основании измерения объема получающихся веществ (газа – в случае водородного

кулонометра, жидкой ртути – в случае ртутного кулонометра). В *титрационных* кулонометрах количество электричества определяется из данных титрования веществ, появившихся в растворе в результате электродной реакции. В этом случае чаще всего используют анодное растворение серебра (так называемый кулонометр *Кистяковского*) или электролитическое окисление ионов йода.

2.2.5. Числа переноса и методы их определения

Поскольку в растворах электролитов существует как минимум два типа носителей заряда (катионы и анионы) и априори их подвижности (скорости движения) неодинаковы, то очевидно, что количество электричества, переносимое ионами каждого сорта, неодинаково. Количественной оценкой этого факта является величина, которая называется **число переноса** данного сорта ионов, представляющее собой долю электричества, переносимую данным сортом ионов:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad \text{или} \quad t_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{общ}}}. \quad (2.82)$$

Из уравнений (2.82) очевидно, что сумма чисел переноса всегда равна единице, например, для простого бинарного электролита

$$t_+ + t_- = 1. \quad (2.83)$$

Так как количество зарядов, проходящих через единичное сечение за единицу времени, – это есть не что иное, как плотность тока, а она может быть связана с эквивалентной электропроводностью сильного электролита λ и подвижностями ионов (λ_+ и λ_-) уравнениями (2.61) и (2.63) соответственно, уравнения (2.82) можно преобразовать к виду:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (2.84)$$

Из уравнений (2.84) видно, что числа переноса определяются относительными подвижностями ионов: чем больше подвижность данного сорта ионов, тем большую долю электричества он переносит.

Ниже рассмотрим два метода определения чисел переноса.

Метод Гитторфа. При пропускании электрического тока через электрохимическую систему происходит изменение содержания электролита в растворе около электродов. Это изменение обусловлено двумя причинами: 1) движением ионов в электрическом поле; 2) участием ионов в электродных процессах. Связь между числами переноса и изменением содержания электролита вблизи каждого из электродов можно установить путем составления материального баланса для процесса электролиза. Дальнейшее

объяснение удобнее провести на конкретном примере. Рассмотрим электролиз раствора CdCl_2 . На рис. 2.7 приведена схема ячейки Гитторфа. Electroдами служат пластины из инертного металла (например, платины). Пространство между электродами разделено двумя пористыми диафрагмами на три отделения: катодное (*католит*), среднее и анодное (*анолит*). До пропускания электрического тока через систему концентрация раствора электролита во всех отделениях одинакова. При пропускании через раствор постоянного тока на электродах пойдут следующие процессы:

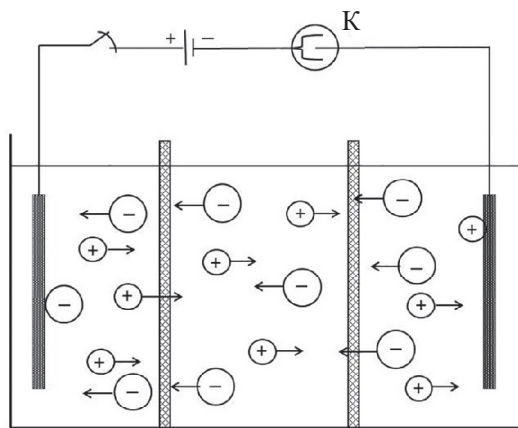
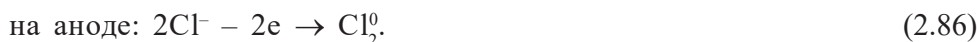


Рис. 2.7. Схема ячейки для определения чисел переноса по методу Гитторфа: К – кулонометр для определения количества электричества, прошедшего через ячейку в опыте

Если через раствор пройдет Q кулонов электричества, то согласно закону Фарадея на катоде и на аноде претерпят превращение соответственно ионы кадмия и хлора (по реакциям (2.85) и (2.86)) в количестве $\frac{Q}{F}$ моль-экв.

Через любое сечение цепи переносится Q кулонов электричества, однако следует помнить, что в растворе это количество переносится катионами (Q_+) и анионами (Q_-). Поэтому количества катионов и анионов (в моль-экв), прошедших через диафрагмы, при переносе ими зарядов соответственно равны $\frac{Q_+}{F}$ и $\frac{Q_-}{F}$.

Итак, в *катодном отделении* содержание ионов кадмия Cd^{2+} уменьшается за счет электродного процесса (2.85) и увеличивается за счет движения ионов в электрическом поле (см. рис. 2.7). В то же время содержание

хлорид-ионов уменьшается за счет движения их в электрическом поле в противоположном ионам кадмия направлении:

$$\Delta n_{\text{Cd}^{2+}} (\text{моль-экв}) = -\frac{Q}{F} + \frac{Q_+}{F} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Q}{F}(1 - t_+) = -\frac{Q}{F}t_-, \quad (2.87)$$

$$\Delta n_{\text{Cl}^-} (\text{моль-экв}) = -\frac{Q}{F} = -\frac{Q}{F}t_-. \quad (2.88)$$

В *анодном отделении*, напротив, содержание ионов хлора уменьшется за счет электродного процесса (2.86) и увеличивается за счет переноса соответствующей доли электрического тока, а содержание ионов кадмия уменьшается за счет такого переноса в противоположном направлении:

$$\Delta n_{\text{Cd}^{2+}} (\text{моль-экв}) = -\frac{Q_+}{F} = -\frac{Q}{F}t_+, \quad (2.89)$$

$$\Delta n_{\text{Cl}^-} (\text{моль-экв}) = -\frac{Q}{F} + \frac{Q_-}{F} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_-}{F} = -\frac{Q}{F}(1 - t_-) = -\frac{Q}{F}t_+. \quad (2.90)$$

В итоге содержание хлорида кадмия *уменьшается* на $\frac{Q}{F}t_-$ моль-экв в катодном пространстве (кат. пр.) и на $\frac{Q}{F}t_+$ моль-экв в анодном пространстве (ан. пр.). Таким образом, определив изменение содержания одного из ионов или всей соли в ходе электролиза, можно рассчитать числа переноса:

$$t_- = \frac{\Delta n_{\text{Cd}^{2+}} (\text{кат. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}^-} (\text{кат. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{кат. пр.})}{-\frac{Q}{F}}, \quad (2.91)$$

$$t_+ = \frac{\Delta n_{\text{Cd}^{2+}} (\text{ан. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}^-} (\text{ан. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{ан. пр.})}{-\frac{Q}{F}}. \quad (2.92)$$

Общее уменьшение содержания хлорида кадмия во всем растворе (в катодном и анодном пространствах) составляет:

$$\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{общ}) = -\frac{Q}{F}t_- - \frac{Q}{F}t_+ = -\frac{Q}{F}. \quad (2.93)$$

Из сопоставления уравнений (2.91) – (2.93) несложно получить:

$$t_- = \frac{\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{кат. пр.})}{\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{общ.})}, \quad (2.94)$$

$$t_+ = \frac{\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{ан. пр.})}{\Delta n_{\text{CdCl}_2} (\text{общ.})}. \quad (2.95)$$

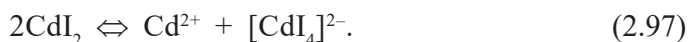
В реальном эксперименте определяют изменение концентрации в анодном или катодном пространстве и, зная объем каждого из них, производят расчет.

Несколько иные соотношения получатся в случае, если в электродных реакциях участвуют не носители заряда (ионы), а другие частицы, например, молекулы растворителя (уравнения реакций (2.71), (2.72)). Однако принципиальный подход к составлению материального баланса остается прежним.

В заключение следует отметить границы применимости метода и возможные погрешности. Во-первых, необходимо четко представлять картину ионных равновесий в растворе электролита. Так, например, если формально применить описанную выше схему для расчета чисел переноса в растворе CdI_2 , то получим следующие результаты:

$$\begin{array}{cccccc} c(\text{г-экв}/\text{л}) & 5 \cdot 10^{-3}, & 5 \cdot 10^{-2}, & 5 \cdot 10^{-1}, & 2 \cdot 10^{-1}; \\ t_{\text{Cd}^{2+}} & 0.44, & 0.40, & -0.003, & -0.15. \end{array}$$

Данные аномальные (не имеющие физического смысла) значения чисел переноса можно объяснить, если рассмотреть возможные процессы в растворе CdI_2 :



Если принимать во внимание оба процесса, то видно, что кадмий в составе комплексного иона $[\text{CdI}_4]^{2-}$ движется в направлении, противоположном иону Cd^{2+} , что и приводит в результате к аномальным значениям $t_{\text{Cd}^{2+}}$. Кроме того, необходимо, чтобы на границе «электрод – раствор» при пропускании электрического тока не происходили побочные процессы. Время пропуска тока не должно быть очень длительным, чтобы можно было пренебречь выравниванием концентрации за счет диффузии через пористую перегородку.

Во-вторых, в приведенных рассуждениях подразумевалось, что изменение концентрации раствора при электролизе происходит только вследствие движения ионов. Однако в действительности ионы движутся вместе с их гидратной оболочкой, которая после разряда ионов на электродах освобождается, что приводит к изменению концентрации раствора в приэлектродном пространстве. Этот эффект не искажает значений чисел переноса, когда степень гидратации катионов и анионов одинаковая. Обычно же катионы

и анионы имеют различную степень гидратации, поэтому найденные числа переноса называют *эффективными* или «*гитторфовскими*». Для нахождения истинных чисел переноса необходимо вносить поправку. Для этого к раствору при определении чисел переноса добавляют не диссоциирующее на ионы инертное вещество, которое не участвует в переносе тока. Если бы при электролизе вместе с ионами не переносилась вода, то концентрация неэлектролита в катодите и анолите не изменялась бы. В действительности же она несколько изменяется, что позволяет рассчитать количество растворителя, перенесенного в форме гидратных оболочек, а затем ввести необходимые поправки в величины кажущихся чисел переноса. Этот способ оценки истинных чисел переноса был предложен В. Уошборном. Недостаток метода Уошборна связан с тем, что практически невозможно подобрать полностью индифферентное вещество, которое бы не участвовало в процессе переноса. Поэтому использование различных нейтральных веществ приводит к неодинаковым поправкам.

Метод движущейся границы. Сущность метода заключается в определении расстояния, на которое за известный промежуток времени переместится под действием приложенного внешнего поля граница между двумя растворами с одним общим ионом. Граница между двумя растворами видна особенно отчетливо, если один из них окрашен. Когда оба раствора бесцветны, но отличаются плотностью, тогда граница между ними будет видна благодаря различию в показателях преломления. В обоих случаях за перемещением границы наблюдают при помощи отсчетного микроскопа (*катетометра*).

На рис. 2.8 приведена схема для определения чисел переноса ионов кадмия по методу движущейся границы в растворе CdCl_2 . Растворы хлорида кадмия CdCl_2 и соляной кислоты HCl осторожно помещают в сосуд, представляющий собой узкую вертикальную трубку, чтобы они не смешались, а образовали резкую границу раздела. При включении тока катионы движутся по направлению вверх и, следовательно, граница раздела перемещается вверх. Если за некоторое время τ граница пройдет расстояние h , эквивалентное объему $V = hS$, где S – сечение трубки, то число перенесенных моль-эквивалентов Cd^{2+} (тех, которые пересекли под действием электрического поля границу ab) будет равно $z_{\text{Cd}^{2+}} \nu_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{CdCl}_2} V$, где c_{CdCl_2} – молярная концентрация CdCl_2 . Тогда заряд, перенесенный катионами Cd^{2+} через сечение ab , будет равен $z_{\text{Cd}^{2+}} \nu_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{CdCl}_2} VF$. Общее количество электричества (Q), прошедшее через систему, может быть рассчитано как произведение $I\tau$, откуда число переноса ионов Cd^{2+} будет равно:

$$t_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{z_{\text{Cd}^{2+}} \nu_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{CdCl}_2} VF}{I\tau}. \quad (2.98)$$

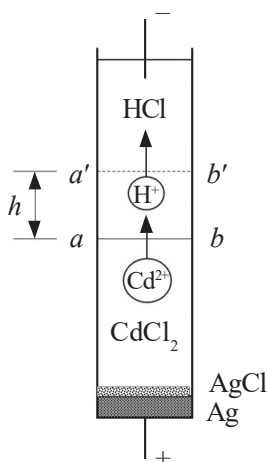


Рис. 2.8. Схема ячейки для определения чисел переноса по методу движущейся границы

Подобное выражение можно составить и для ионов водорода. Количество перенесенных моль-эквивалентов H^+ через сечение $a'b'$ при прохождении электрического тока через систему будет равно $z_{\text{H}^+} v_{\text{H}^+} c_{\text{HCl}} V$, а переносимый заряд — $z_{\text{H}^+} v_{\text{H}^+} c_{\text{HCl}} VF$, следовательно, число переноса ионов водорода можно рассчитать таким образом:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{z_{\text{H}^+} v_{\text{H}^+} c_{\text{HCl}} VF}{I\tau}. \quad (2.99)$$

Граница между растворами CdCl_2 и HCl сохраняется достаточно четкой из-за различной проводимости электролитов. В данном случае $\kappa(\text{CdCl}_2) < \kappa(\text{HCl})$, а соотношение сопротивлений и, значит, значений падения напряжения на соответствующих растворах обратное: $IR(\text{CdCl}_2) > IR(\text{HCl})$. Иными словами, градиент электрического потенциала в растворе CdCl_2 больше, чем в растворе HCl . Поэтому если даже какие-то из ионов водорода «отстанут» и окажутся в зоне CdCl_2 , то под действием повышенного градиента поля они ускорятся и опередят более медленные ионы Cd^{2+} и вновь попадут в область соляной кислоты. Наоборот, если какие-то из ионов Cd^{2+} перейдут в зону соляной кислоты, то их скорость уменьшится в связи с пониженным значением градиента поля. Они «отстанут» от ионов H^+ и вновь окажутся в растворе хлорида кадмия. Кроме того, для большей четкости границы в предварительных опытах подбирают оптимальные концентрации растворов, обеспечивающие соблюдение так называемого *регулирующего соотношения Кольрауша*:

$$\frac{t_L}{t_M} = \frac{(zvc)_L}{(zvc)_M}, \quad (2.100)$$

где индексы L и M относятся соответственно к электролитам с медленными и быстрыми ионами, в рассматриваемом случае к растворам CdCl_2 и HCl . Соотношение Кольрауша (2.100) легко получается из уравнений (2.98) и (2.99), если приравнять объем, занятый ионами кадмия в уравнении (2.98), к объему, покинутому ионами водорода в уравнении (2.99).

2.2.6. Предельная подвижность ионов

Значения эквивалентной электропроводности и чисел переноса для бесконечно разбавленных растворов позволяют оценить предельные подвижности отдельных ионов:

$$\lambda_i^\infty = t_i^\infty \cdot \lambda^\infty. \quad (2.101)$$

Если подвижность одного и того же иона рассчитывать из данных, относящихся к различным солям (например, $\lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$ определять из данных электропроводности и чисел переноса для NaCl и KCl), то получаются результаты, совпадающие в пределах точности эксперимента ($\sim 0.04\%$). Это является экспериментальным подтверждением закона Кольрауша о независимости движения катионов и анионов в растворе (см. уравнение (2.64)). Предельные подвижности ($\lambda_i^\infty \cdot 10^4$) некоторых ионов в воде при различных температурах приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

**Предельные подвижности ионов в воде
при различных температурах, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль-экв}$**

Ион	Температура, °C				
	0	18	25	45	100
Li^+	19.4	32.8	38.7	58.0	115
Na^+	26.5	42.8	50.1	73.7	145
K^+	40.7	63.9	73.5	103.5	195
Rb^+	43.9	66.5	77.8	108.6	—
Cs^+	44.0	67.0	77.3	107.5	—
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	24.1	40.0	44.9	—	—
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	16.4	28.2	32.7	—	—
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	11.5	20.9	23.4	—	—
F^-	—	47.3	55.4	—	—
Cl^-	41.0	66.0	76.4	108.9	212
Br^-	42.6	68.0	78.1	110.7	—
I^-	41.4	66.5	76.8	108.6	—
CH_3COO^-	20.1	35.0	40.9	—	—

В поведении ионов при бесконечном разведении раствора обнаруживаются две характерные закономерности: 1) увеличение подвижности при повышении температуры; 2) наличие максимума на зависимости λ_i^∞ от кристаллографического радиуса иона. Для получения соотношения, позволяющего объяснить эти закономерности, используют аналогию между перемещением иона под действием электрического поля и движением шарика в вязкой жидкости. Перемещение ионов в электрическом поле является усредненным процессом: ионы совершают беспорядочные перескоки (тепловое движение), а электрическое поле изменяет их вероятность в определенных направлениях. Поэтому аналогия с обычным поступательным движением под действием гравитационного поля является приближенной, однако приводит к правильным качественным выводам.

Согласно закону Стокса, скорость движения твердого шарика в вязкой среде под действием силы P выражается формулой

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}, \quad (2.102)$$

где η – вязкость жидкости; r – радиус шарика. Сила, действующая на заряд $|z_i|e$ в поле напряженности X , равна $|z_i|eX$. С другой стороны, используя формулу для скорости движения иона (2.27) и связь абсолютной скорости с подвижностью, несложно преобразовать уравнение (2.102) к следующей форме:

$$\frac{\lambda_i^\infty}{F} X = \frac{|z_i|eX}{6\pi\eta r_i}, \quad (2.103)$$

откуда, учитывая, что $F = N_A e$, получаем:

$$\lambda_i^\infty = \frac{|z_i|e^2 N_A}{6\pi\eta r_i}. \quad (2.104)$$

На первый взгляд кажется, что формула (2.104) находится в противоречии с данными табл. 2.1. Так, например, при увеличении радиуса иона при переходе от катиона Li^+ к катиону Rb^+ подвижность не падает, а возрастает. Однако противоречие это лишь кажущееся, поскольку при сравнении подвижностей необходимо принимать во внимание не кристаллографические радиусы ионов, а радиусы реально движущихся частиц, т. е. гидратированных ионов. Чем меньше кристаллографический радиус (при одинаковом общем заряде иона), тем больше плотность заряда на его поверхности и тем в большей степени он гидратирован. Поэтому эффективный радиус гидратированного иона Li^+ больше, чем эффективный радиус гидратированного иона Na^+ , и т. д. Однако если собственный размер иона возрастает

настолько, что прочная гидратная оболочка вокруг него уже не удерживается (число гидратации равно нулю), то при дальнейшем увеличении кристаллографического радиуса следует ожидать уменьшения подвижности. Это наблюдается для катионов в ряду от Cs^+ к $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ и для анионов при переходе от Br^- к I^- и далее к CH_3COO^- . В ряду катионов и анионов размеры Rb^+ , Cs^+ , Br^- и I^- являются критическими: ионы меньших размеров образуют прочно удерживаемую гидратную оболочку (числа гидратации растут с уменьшением кристаллографического радиуса) и их эффективный размер становится больше, а λ_i^∞ меньше; с другой стороны, при больших собственных размерах ионы не гидратированы и λ_i^∞ уменьшается из-за увеличения собственного радиуса иона. Таким образом, ионы Rb^+ , Cs^+ , Br^- и I^- обладают максимальной подвижностью.

В отличие от проводников первого рода (металлов), у которых электропроводность с ростом температуры уменьшается (вследствие рассеяния носителей зарядов на колебаниях атомов решетки), подвижность ионов (электропроводность растворов) с ростом температуры растет (см. табл. 2.1). Наблюдаемая зависимость определяется двумя факторами: 1) уменьшением вязкости η , что, согласно уравнению (2.104), ведет к увеличению подвижности; 2) уменьшением чисел гидратации, т. е. количества прочно удерживаемых молекул растворителя, что приводит к уменьшению эффективного радиуса движущейся частицы. Понятно, что второй фактор неактуален для крупных ионов, для которых числа гидратации уже и при относительно низких температурах равны нулю. Если бы второй фактор не действовал, т. е. эффективный радиус движущихся частиц не зависел бы от температуры, то, исходя из формулы (2.104), следовало бы ожидать выполнения правила *Вальдена–Писаржевского*:

$$\lambda_i^\infty \eta = \text{const.} \quad (2.105)$$

Это правило действительно можно применять для больших органических ионов, которые практически не гидратированы. Следует отметить, что уравнение (2.105) в первом приближении справедливо и для гидратированных ионов, но в относительно узком температурном интервале, когда изменение температуры не отражается существенно на прочности гидратной оболочки и радиус частиц изменяется незначительно.

Используя уравнение *Нернста–Эйнштейна* (2.41), можно связать коэффициент диффузии в бесконечно разбавленном растворе с предельной подвижностью иона:

$$D_i^\infty = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^\infty = \frac{kT}{|z_i| e^2 N_A} \lambda_i^\infty. \quad (2.106)$$

По уравнению (2.106) рассчитывают наиболее точные значения коэффициентов диффузии отдельных ионов при бесконечном разведении. Если в уравнение (2.106) подставить величину λ_i^∞ согласно формуле (2.104), то получится уравнение Стокса–Эйнштейна для зависимости коэффициента диффузии от вязкости раствора и температуры:

$$D_i^\infty = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}. \quad (2.107)$$

2.2.7. Зависимость подвижности и электропроводности от концентрации. Теория Дебая–Хюккеля–Онзагера

Зависимость подвижности и эквивалентной электропроводности от концентрации является следствием ион-ионных взаимодействий. Для их учета воспользуемся некоторыми результатами теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля. В неравновесных условиях переноса существование ионной атмосферы приводит к возникновению двух эффектов, тормозящих движение центрального иона, которые называются *электрофоретическим* и *релаксационным эффектами*.

Электрофоретический эффект связан с тем, что под действием внешнего электрического поля ион перемещается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов. Аналогично тому, как при вычислении скорости лодки (относительно берега), движущейся против течения, из ее скорости в стоячей воде вычитают скорость течения реки, из предельной подвижности иона следует вычесть подвижность ионной атмосферы. Последнюю можно оценить по той же, что и для иона, формуле (2.104), если вместо радиуса r_i подставить радиус ионной атмосферы $1/\kappa$ (см. уравнение (1.216)). Учитывая уменьшение подвижности, связанное с электрофоретическим эффектом в растворе 1–1 зарядного электролита, получаем:

$$\Delta\lambda_{i\kappa} = \frac{|z_i|e^2 N_A}{6\pi\eta 1/\kappa} = \frac{|z_i|e^2 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{4\pi e^2 N_A}{1000kT\epsilon} \right)^{1/2} \sqrt{c} = b_{i\kappa} \sqrt{c}. \quad (2.108)$$

Тогда подвижность иона в растворе электролита с конечной концентрацией с учетом электрофоретического торможения можно представить следующим образом:

$$\lambda_i = \lambda_i^\infty - b_{i\kappa} \sqrt{c}. \quad (2.109)$$

Релаксационный эффект торможения обусловлен конечным временем разрушения (релаксации) ионной атмосферы τ после того, как сформировавший ее противоположно заряженный ион сместился под дей-

ствием электрического поля из центральной позиции. При этом возникает асимметрия заряда в пространстве вокруг центрального иона и на него действует электростатическая возвращающая сила, которая и замедляет его движение (рис. 2.9).

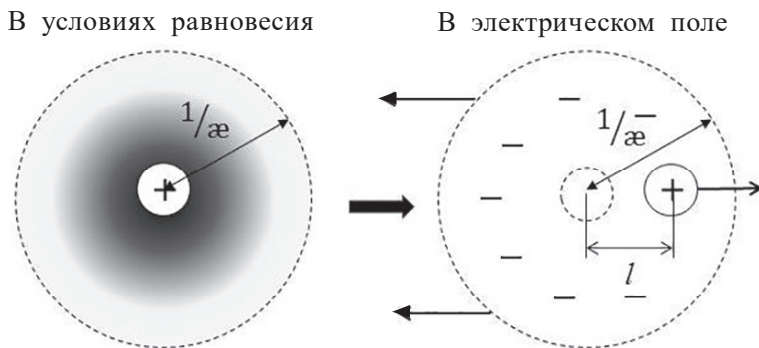


Рис. 2.9. Схема оценки релаксационного эффекта

Действие этой силы можно представить как ослабление внешнего электрического поля напряженностью X за счет возникновения поля с противоположным направлением ΔX . Относительная доля ослабления поля тогда составит:

$$\frac{X - \Delta X}{X} = 1 - \frac{\Delta X}{X}. \quad (2.110)$$

Поскольку релаксационный эффект будет сказываться не только на подвижности центрального иона, но и на подвижности ионной атмосферы, т. е. уменьшать как λ_i^∞ , так и электрофоретический эффект, то соответствующая поправка приведет к соотношению

$$\lambda_i = (\lambda_i^\infty - b_3 \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (2.111)$$

Если в первом приближении пренебречь влиянием ослабления поля на скорость движения ионной атмосферы, тогда выражение (2.111) можно упростить:

$$\lambda_i = \lambda_i^\infty - b_3 \sqrt{c} - \lambda_i^\infty \frac{\Delta X}{X}. \quad (2.112)$$

Далее рассмотрим несколько упрощенный путь вывода, который приводит к качественно правильному результату. Поскольку разрушение ионной атмосферы происходит вследствие процессов диффузии, то для оценки времени релаксации используют *формулу Эйнштейна–Смолуховского*, которая

описывает среднеквадратичное смещение (\bar{x}^2) частицы вследствие теплового хаотического движения в зависимости от времени (t):

$$\bar{x}^2 = 2D_i t. \quad (2.113)$$

Также для упрощения выкладок ограничимся рассмотрением 1–1 зарядного электролита. Заменяя в формуле (2.113) среднее расстояние смещения \bar{x} на радиус ионной атмосферы $1/\bar{\alpha}$, а время t – на время релаксации τ и используя соотношение Нернста–Эйнштейна (2.41), получаем:

$$\tau = \frac{1/\bar{\alpha}^2}{2D_i} = \frac{e}{2kT u_i \bar{\alpha}^2}. \quad (2.114)$$

За время τ центральный ион, двигающийся со скоростью v_i , сможет от своего первоначального положения переместиться на расстояние

$$l = v_i \tau = u_i X \tau = \frac{eX}{2kT \bar{\alpha}^2}, \quad (2.115)$$

которое характеризует асимметрию неравновесной ионной атмосферы (см. рис. 2.9). Очевидно, что максимальное смещение, которое может совершить центральный ион, прежде чем выйдет за пределы ионной атмосферы, равно ее радиусу, т. е. $1/\bar{\alpha}$. Тогда логично предположить, что возвращающее поле будет увеличиваться с увеличением расстояния l . При этом относительное изменение напряженности возвращающего поля будет равно отношению смещения l к максимально возможной величине, т. е. радиусу ионной атмосферы:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{l}{1/\bar{\alpha}} = \frac{eX}{2kT \bar{\alpha}}. \quad (2.116)$$

Напряженность поля в некоторой точке определяется как кулоновская сила, действующая на единичный заряд. В нашем случае нас интересует напряженность поля, создаваемого единичным зарядом на границе ионной атмосферы:

$$X = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 D r^2} = \frac{e\bar{\alpha}^2}{4\pi\epsilon_0 D}. \quad (2.117)$$

Тогда, подставляя уравнение (2.117) в уравнение (2.116) и заменяя $\bar{\alpha}$ в соответствии с уравнением (1.216), получаем:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 D kT} \left(\frac{4\pi e^2 N_A \sum c_i z_i^2}{1000 kT \epsilon_0 D} \right)^{1/2}. \quad (2.118)$$

Более точное уравнение, выводимое из теории Дебая–Хюккеля–Онзагера для раствора 1–1 зарядного электролита, отличается от формулы (2.118) множителем $(2 - \sqrt{2})/3$ и имеет вид:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2 - \sqrt{2})e^3}{12\pi\epsilon_0 D k T} \left(\frac{2\pi N_A}{1000 k T \epsilon_0 D} \right)^{1/2} \sqrt{c} = b_p \sqrt{c}. \quad (2.119)$$

Подставляя уравнение (2.119) в уравнение (2.112), получаем уравнение Дебая–Хюккеля–Онзагера для расчета подвижности иона в растворе 1–1 зарядного электролита:

$$\lambda_i = \lambda_i^\infty - (b_3 + \lambda_i^\infty b_p) \sqrt{c}, \quad (2.120)$$

где b_3 и b_p – константы, связанные соответственно с *электрофоретическим* и *релаксационным* торможением.

Складывая соотношения (2.120), записанные для катиона (λ_+) и аниона (λ_-), находим аналогичную формулу для эквивалентной электропроводности λ в растворе 1–1 зарядного электролита:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- = \lambda^\infty - (2b_3 + \lambda^\infty b_p) \sqrt{c}. \quad (2.121)$$

В разбавленных водных растворах при 25 °С, где $\eta = 8.937 \cdot 10^{-4}$ Н · с/м² и $D = 78.3$, уравнение Дебая–Хюккеля–Онзагера для 1–1 зарядного электролита имеет вид:

$$\lambda = \lambda^\infty - (60.4 \cdot 10^{-4} + 0.23 \cdot \lambda^\infty) \sqrt{c}. \quad (2.122)$$

В водных растворах хлоридов щелочных металлов при 25 °С значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении λ^∞ варьируется в пределах $(115 \div 155) \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹ · м²/г-экв. Таким образом, из уравнения (2.122) следует, что электрофоретический эффект дает приблизительно 2/3 общего понижения электропроводности, тогда как на долю релаксационного эффекта приходится примерно 1/3 от $\Delta\lambda = \lambda^\infty - \lambda$.

Таким образом, теория Дебая–Хюккеля–Онзагера является обоснованием эмпирически полученного соотношения Кольрауша (2.68). Результаты экспериментов и расчета по уравнению (2.122) дают хорошее совпадение в области концентраций $c \leq 0.001$ моль/л. То есть уравнение (2.122) выполняется для таких же концентраций (или даже несколько меньших), как те, при которых работает предельный закон Дебая–Хюккеля.

Для расчетов в более концентрированных растворах часто пользуются полуэмпирическими формулами. Наиболее удачной следует считать *формулу Шедловского*, пригодную для расчетов в растворах с $c \leq 0.1$ моль/л:

$$\lambda^\infty = \frac{\lambda + 2b_3 \sqrt{c}}{1 - b_p \sqrt{c}} + b_{ш} c. \quad (2.123)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (2.123), которое, согласно формуле (2.121), должно быть постоянной величиной, в действительности линейно изменяется с концентрацией электролита. Коэффициент $b_{\text{ш}}$ подбирается таким образом, чтобы второе слагаемое компенсировало это изменение. Недостатком уравнения (2.123) является отсутствие определенного физического смысла у эмпирического коэффициента $b_{\text{ш}}$. Расширения диапазона концентраций можно достичь и путем учета собственных размеров ионов так, как это сделано во втором приближении теории Дебая–Хюккеля:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - \frac{(2b_s + \lambda^{\infty} b_p) \sqrt{c}}{1 - a\alpha} = \lambda^{\infty} - \frac{(2b_s + \lambda^{\infty} b_p) \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}, \quad (2.124)$$

где параметр a также подбирается эмпирически, но имеет определенный физический смысл: это минимальное расстояние, на которое могут сближаться электрические центры катионов и анионов в растворе электролита. Уравнение (2.124), как и формула Шедловского, согласуется с экспериментальными результатами вплоть до концентраций порядка $0.05 \div 0.1$ моль/л. Однако значения величины a , полученные для одного и того же электролита по коэффициентам активности и электропроводности, не всегда совпадают. Так, например, для водных растворов HCl из данных по коэффициентам активности $a = 4.5 \text{ \AA}$, а из данных по электропроводности $a = 4.3 \text{ \AA}$.

В современных теориях электропроводности концентрированных растворов электролитов помимо конечных размеров ионов учитывают еще и взаимодействие электрофоретического и релаксационного эффектов (которым мы пренебрегли при выводе, переходя от уравнения (2.111) к уравнению (2.112)), локальные изменения вязкости вблизи ионов, асимметричность распределения концентрации в движущейся ионной атмосфере, образование ионных ассоциатов и др. Однако чрезвычайная сложность этих теорий и громоздкий вид окончательных уравнений делает их использование весьма затруднительным.

Теория позволила интерпретировать эффект резкого увеличения электропроводности в условиях, когда для измерения используются импульсы с очень высокой напряженностью электрического поля. Этот эффект был обнаружен *М. Вином*, который установил, что в области $X \sim 20 \div 40$ МВ/м эквивалентная электропроводность после резкого возрастания выходит на свое предельное значение λ^{∞} . С точки зрения теории Дебая–Хюккеля–Онзагера *эффект Вина* объясняется просто. При больших напряженностях поля скорость движения центрального иона становится настолько большой, что ионная атмосфера не успевает образовываться и ее тормозящее действие исчезает. Экспериментально наблюдаемые значения напряженности поля X , при которых проявляется эффект Вина, согласуются со значениями, рассчитанными из соотношения $u_i X \tau > 1/\alpha$, которое следует из уравнения (2.115). Эффект Вина

проявляется и в растворах слабых электролитов, причем даже в гораздо большей степени – увеличение электропроводности происходит в десятки раз. Это обусловлено увеличением степени диссоциации слабого электролита под действием очень сильного электрического поля.

Другой эффект, подтверждающий теорию, был предсказан на ее основе П. Дебаем и Х. Фалькенгагеном. Они предположили, что если частота используемого для измерений переменного тока $\omega > 2\pi/\tau$, то симметрия ионной атмосферы не нарушается и, следовательно, релаксационный эффект торможения отсутствует. При этом электрофоретический эффект не исчезает, и электропроводность не достигает своего предельного значения λ^∞ . Вином были проведены измерения электропроводности с использованием высокочастотного переменного тока, результаты которых подтвердили существование эффекта Дебая–Фалькенгагена. Было установлено, что увеличение эквивалентной электропроводности в эффекте Дебая–Фалькенгагена составляет примерно 1/3 от ее увеличения в эффекте Вина, что хорошо согласуется с выводами, полученными из уравнения (2.122).

2.2.8. Зависимость чисел переноса от концентрации электролита

Используя теорию Дебая–Хюккеля–Онзагера, можно объяснить зависимость чисел переноса от концентрации. Для этого запишем формулу эквивалентной электропроводности 1–1 зарядного электролита по аналогии с уравнением (2.111):

$$\lambda = (\lambda^\infty - 2b_s\sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X}\right). \quad (2.125)$$

Теперь представим предельную подвижность однозарядного иона в виде

$$\lambda_i^\infty = \frac{\lambda^\infty}{2} + \Delta, \quad (2.126)$$

где Δ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, т. е. если, например, в растворе бинарного электролита Δ для катиона положительна (подвижность катиона больше, чем подвижность аниона), то для аниона она отрицательна, и тогда сумма предельных подвижностей равна электропроводности при бесконечном разбавлении. При подстановке уравнения (2.126) в уравнение (2.111) получаем:

$$\lambda_i = \left(\frac{\lambda^\infty}{2} + \Delta - b_s\sqrt{c}\right) \left(1 - \frac{\Delta X}{X}\right). \quad (2.127)$$

Согласно соотношению (2.84), число переноса i -го иона можно получить делением уравнения (2.127) на уравнение (2.125):

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{(\lambda^\infty - 2b_3\sqrt{c})}. \quad (2.128)$$

При бесконечном разбавлении ($c \rightarrow 0$) уравнение (2.128) принимает вид:

$$t_i^\infty = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\lambda^\infty}. \quad (2.129)$$

Таким образом, если $t_i^\infty = 0.5$, то $\Delta = 0$, и согласно уравнению (2.128), число переноса i -го иона не зависит от концентрации. Если $t_i^\infty < 0.5$, то $\Delta < 0$, и согласно уравнению (2.128), увеличение концентрации электролита c приведет к уменьшению t_i . Напротив, если $t_i^\infty > 0.5$, то $\Delta > 0$, и число переноса иона будет увеличиваться с ростом концентрации. Именно такой характер зависимости эффективных чисел переноса от концентрации установлен экспериментально (рис. 2.10).

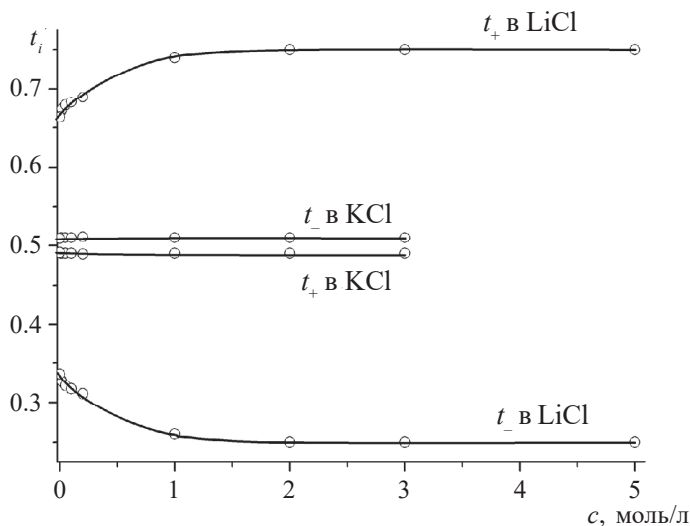


Рис. 2.10. Зависимость чисел переноса от концентрации водных растворов электролитов при температуре 25 °C

2.2.9. Аномальные подвижности ионов водорода и гидроксид-иона в водных растворах

Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксид-иона, значительно превышающая подвижность всех других ионов (табл. 2.2), приводит к предположению, что движение этих ионов в водных растворах подчинено *особому* механизму.

Прежде чем подробнее рассмотреть эти механизмы, необходимо остановиться на вопросе о состоянии ионов водорода в водном растворе.

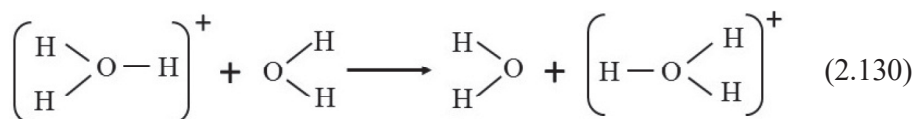
Следует заметить, что существование иона H^+ в виде свободного протона в равновесии с другими водородсодержащими молекулами невозможно вследствие большой энергии гидратации. Обычно для водных растворов ион водорода записывают в виде аммоний-подобного иона H_3O^+ , который называется *ионом гидроксония*.

Т а б л и ц а 2.2

Предельные подвижности ионов водорода H^+ и гидроксила OH^- в воде при различных температурах

Ион	$\lambda_i^\infty \cdot 10^4 (\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \cdot \text{эКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H^+	225	315	349.8	441.4	630
OH^-	105	171	198.3	—	450

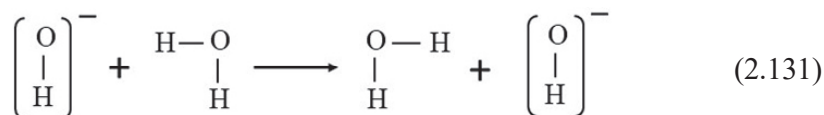
Существование иона H_3O^+ подтверждается методом протонного ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурным анализом моногидратов многих кислот, например, серной, азотной, галоидоводородных и хлорной. Аналогичные выводы были сделаны при исследовании кислых растворов методами инфракрасной спектроскопии и измерения молярной рефракции. Геометрически ион H_3O^+ можно представить как сильно сплюснутую пирамиду с атомом кислорода O в вершине и углами между связями при вершине $\sim 115^\circ$. Длина связи $\text{O}-\text{H}$ примерно равна 1.02 \AA , а расстояние между атомами водорода в основании пирамиды составляет примерно 1.72 \AA . Гидратная оболочка вокруг иона гидроксония H_3O^+ в первичной сфере содержит 3–4 молекулы воды, и, как правило, такой гидратированный ион (комплекс из H_3O^+ и его гидратной оболочки) описывают формулой H_9O_4^+ . Исходя из геометрических размеров такой частицы, ее подвижность не должна превышать таковые для гидратированных ионов K^+ и Cl^- . Однако это не так и различия очень существенны. Поэтому для объяснения высокой подвижности ионов водорода был предложен ряд механизмов. Самый простой – *эстафетный механизм* предполагает перескок протона от частицы H_3O^+ к ориентированной соответствующим образом соседней молекуле воды:



Процесс осуществляется в две стадии: ориентация молекулы воды вблизи иона гидроксония и последующее переключение связи протона от иона гидроксония к молекуле воды (протонное туннелирование или, другими словами, квантово-механический перескок протона по туннельному механизму). На основании данных о строении воды было определено, что от иона H_3O^+ до молекулы воды протон проходит расстояние $0.86 \cdot 10^{-8}$ см, что соответствует «перемещению» H_3O^+ в электрическом поле на $3.1 \cdot 10^{-8}$ см.

Интересно, что подвижность ионов водорода в твердой воде (лед) на два порядка выше, чем в жидкости. Это обусловлено тем, что структура льда обеспечивает благоприятную для перескока протона упорядоченность расположения молекул.

Аномально высокая подвижность иона гидроксила также может быть объяснена *эстафетным механизмом* (перескок протона):



Однако вследствие того, что протон в молекуле воды связан гораздо более прочно, чем в ионе гидроксония, подвижность иона гидроксила оказывается ниже по сравнению с подвижностью иона водорода.

Описанный механизм миграции ионов водорода и гидроксила хорошо объясняют малые значения кинетических чисел гидратации, которые рассчитываются из экспериментов с переносом ионов (например, метод Гитторфа). Для разбавленных растворов кислот и щелочей ($c < 1$ моль/л) числа гидратации существенно меньше единицы. Такой результат говорит о том, что ионы водорода и гидроксид-ионы практически не переносят воду при своем движении, хотя все статические методы указывают на значительную гидратацию этих ионов. Получающаяся разница свидетельствует в пользу эстафетного механизма переноса. В достаточно концентрированных растворах кислот доля протонов, перемещающаяся аномальным образом, уменьшается, и напротив, доля переносимого заряда непосредственно ионами гидроксония H_3O^+ возрастает.

Рассмотренный механизм не является бесспорным, и в работах ряда ученых он получил новое развитие. Так, согласно *схеме Берналла*, перенос протона осуществляется через группы ассоциированных молекул воды: при так называемом *крокетном механизме* за счет коллективного переключения связей реализуется значительное «перемещение» H_3O^+ .

2.3. Расплавы и твердые электролиты

2.3.1. Электропроводность расплавов

Большие значения электропроводности расплавов многих неорганических соединений свидетельствуют о том, что основными составными частями их являются ионы. Такие расплавы называют *ионными жидкостями*. Расплавы неорганических веществ условно можно подразделить на две группы: 1) расплавы солей и их смесей; 2) расплавы оксидов и их смесей. Эти группы заметно различаются по температурам плавления: для расплавов первой группы она, как правило, значительно меньше.

Расплавы солей. Хотя структурные рентгенографические исследования расплавленных солей показывают, что расстояние между противоположно заряженными ионами в них остается практически таким же, как и в твердом веществе, процесс плавления сопровождается увеличением объема примерно на 10–25 %. Такое изменение объема объясняют появлением пустот в структуре ионного расплава. Модель идеального кристалла подразумевает наличие в нем дальнего порядка, реализуемого на большие расстояния путем трансляционной симметрии. С энергетической точки зрения, составляющие кристалла находятся в потенциальных ямах – узлах кристаллической решетки и могут совершать только колебательные движения. Энергия ионов при температуре, превышающей точку плавления, становится достаточной для преодоления потенциального барьера, и ионы могут покидать узлы решетки за счет теплового движения. В жидком состоянии структура характеризуется так называемым *ближним порядком*, при котором упорядочение сохраняется только для ближайшего расположения ионов, а во второй и последующих координационных сферах оно в значительной степени нарушается. Составляющие расплав ионы непрерывно перемещаются, и вследствие этого пустоты образуются и исчезают, увеличиваются или уменьшаются в размере. Усредненный размер пустот близок к среднему размеру ионов, составляющих кристалл.

Многие физические свойства расплавленных веществ, и в том числе электропроводность, зависят от типа химической связи, реализующейся в твердом состоянии. Соли, в которых химическая связь в кристалле является преимущественно ионной (например, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов), характеризуются высоким значением электропроводности в расплавленном состоянии. В то же время расплавы родственных веществ с ковалентной связью (в частности, такие хлориды, как BCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 , PCl_5 и др.) характеризуются очень большими значениями электрического сопротивления и, скорее, могут быть отнесены к диэлектрикам.

Электропроводность хорошо проводящих расплавленных солей несколько выше, чем электропроводность водного раствора того же электролита.

Например, удельная электропроводность расплава NaCl при 850 °C равна 3.57 См/см, тогда как максимальное значение удельной электропроводности водного раствора хлорида натрия при комнатной температуре чуть больше 0.2 См/см. Такое сравнение несколько условно, так как температуры существенно различаются, а электропроводность водных растворов еще и зависит от концентрации раствора. Для сравнения электропроводности различных расплавленных солей, как и водных растворов, часто используют эквивалентную электропроводность. Сложность сравнения электропроводностей различных расплавов заключается в том, что температуры плавления различных веществ различны, а λ заметно зависит от температуры. Известно, что наиболее резкое увеличение электропроводности наблюдается сразу по достижении температуры плавления, когда происходит разрушение кристаллической решетки и ионы могут практически безактивационно покидать регулярные узлы. Поэтому одним из способов сравнения является сопоставление значения λ при температурах, превышающих температуру плавления каждой из сравниваемых солей на 10 %.

В ряду расплавов хлоридов щелочных металлов (LiCl–NaCl–KCl–RbCl–CsCl) *электропроводность уменьшается*, что находится в согласии с уравнением (2.104) для подвижности ионов, так как кристаллографический радиус катионов в этом ряду увеличивается. Напомним, что в случае растворов эта зависимость будет прямо противоположной вследствие наличия гидратных оболочек у ионов.

При отсутствии других физико-химических процессов с ростом температуры электропроводность расплавов возрастает и, как правило, может быть описана уравнением

$$\lambda = \lambda^0 \exp\left(-\frac{E_\lambda}{RT}\right), \quad (2.132)$$

где E_λ – *энергия активации* электропроводности, т. е. энергия, необходимая для того, чтобы ион мог преодолеть взаимодействие с окружающими ионами и совершить перескок в соседнюю позицию.

Вид зависимости $\log \lambda - 1/T$ может существенным образом отклоняться от прямолинейного, что объясняется изменением структуры расплава при возрастании температуры. Таким образом, энергия активации проводимости тоже зависит от температуры.

Расплавы оксидов. Существенным отличием оксидных систем является то, что температуры плавления в них, как правило, существенно выше (1000–3000 °C). Поэтому изучение оксидных расплавов является очень сложной задачей с точки зрения проведения эксперимента, подбора материалов электрохимических ячеек.

Удельная электропроводность многих оксидных расплавов достаточно высока. Например, значение σ расплава смеси CaO-SiO_2 (1 : 1) при 1700°C равно ~ 8 См/м. Электропроводность оксидных расплавов обычно возрастает при увеличении температуры и содержания катионов с выраженным металлическим характером. Температурная зависимость в координатах $\lg \sigma - 1/T$ может быть представлена несколькими линейными участками. Хорошее выполнение законов Фарадея при электролизе многих оксидных расплавов указывает на их 100 %-ную ионную проводимость.

2.3.2. Ионная проводимость твердых веществ

Впервые ионная проводимость твердых кристаллических веществ была продемонстрирована *К. Тубандтом* при помощи метода, аналогичного методу Гитторфа для растворов электролитов. Классическим примером такого эксперимента является опыт с α -модификацией AgI , суть которого заключается в следующем. Три предварительно взвешенных цилиндрических таблетки AgI зажимают между серебряным анодом и платиновым катодом известной массы, в цепь включают кулонометр и источник постоянного тока (рис. 2.11). Через систему пропускают постоянный электрический ток, количество которого определяют с помощью кулонометра. После этого таблетки и электроды разъединяют и взвешивают.

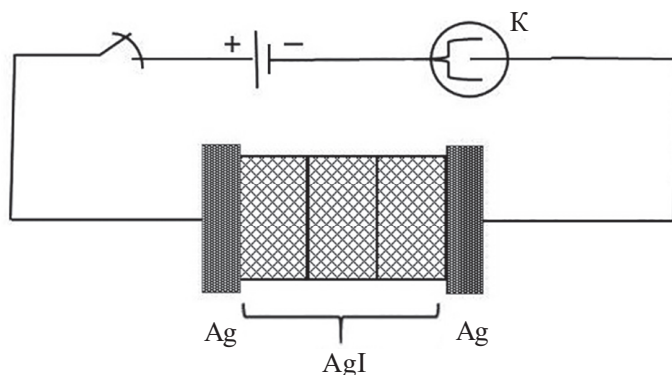


Рис. 2.11. Схема экспериментальной ячейки для определения чисел переноса в твердых электролитах по методу Тубандта: К – кулонометр

Было найдено, что масса серебряного анода после прохождения постоянного электрического тока уменьшается, а масса катода увеличивается на одно и то же значение, которое совпадает с теоретически рассчитанным по закону Фарадея. Масса таблеток AgI не изменяется. Процессы, протекающие на аноде и катоде, соответственно, можно представить уравнениями:



Иными словами, ионы серебра, образуясь на аноде, мигрируют под действием электрического поля через таблетки AgI и восстанавливаются на катоде. Отсюда следует, что α -AgI обладает униполярной катионной проводимостью, т. е. число переноса катиона равно единице, а число переноса аниона – нулю.

Аналогичный опыт с хлоридом свинца $PbCl_2$ показал наличие в нем 100 %-ной анионной проводимости. Твердые вещества с преобладающей (по сравнению с электронной) ионной проводимостью называют *твердыми электролитами*.

Круг веществ, которые можно отнести к твердым электролитам в достаточно большом интервале температур, сравнительно невелик. К ним относятся в основном ионные кристаллы – галогениды и отчасти оксиды металлов с преобладающим ионным характером связи, некоторые сложные композиции на их основе, а также кристаллические соли и стекла, содержащие ионы щелочных металлов. В большинстве же твердых тел с промежуточным характером химической связи ионная проводимость или сравнима с электронной проводимостью, или же вообще незаметна на ее фоне.

Поскольку ионная проводимость и диффузия в кристаллах реализуются переносом одних и тех же частиц – ионов, очевидно, что в основе этих явлений должен лежать единый механизм. В начале XX в. в естествознании господствовали кристаллографические представления, согласно которым кристаллические твердые тела состоят из регулярно и достаточно плотно упакованных атомов или ионов, занимающих все разрешенные позиции – узлы кристаллической решетки. Такое представление не оставляло места сколько-нибудь плодотворным моделям процессов переноса вещества в кристаллах. В полностью заполненной кристаллической решетке транспортные процессы могут осуществляться только путем непосредственного обмена соседними атомами своими местами. Такой механизм еще мог бы как-то объяснить диффузию в твердых телах, но никак не объясняет ионную проводимость. Действительно, обмен местами одноименно заряженных ионов не приводит к переносу заряда, а обмен местами катиона и аниона требует настолько больших затрат энергии (~15 эВ), что практически невозможен.

Существенный шаг к пониманию механизмов транспортных процессов в твердых телах был сделан в 1920-х гг. *Я. И. Френкелем* и *В. Шоттки*, которые в своих работах показали, что в любом кристалле при конечных температурах должны существовать локальные нарушения регулярной кристаллической структуры – *дефекты кристаллической решетки*. Необходимость наличия дефектов в кристаллах вытекает из простейших статистических соображений. При любой конечной температуре средняя энергия тепловых колебаний атомов конечна и недостаточна для выхода из равновесной позиции. Однако в результате флуктуаций всегда имеется некоторая

вероятность того, что отдельные атомы получают энергию, достаточную для создания локального нарушения регулярной кристаллической структуры. Очевидно, что чем выше температура, тем выше должна быть степень разупорядочения решетки.

По Френкелю, разупорядочение кристаллической решетки (например, оксида МО) достигается переходом определенного количества атомов из регулярных узлов решетки в *междоузлия*, т. е. в такие позиции между узлами, которые в идеальном кристалле не заняты. При этом возникают два типа дефектов: междоузельные атомы (ионы) – $M_i^{\cdot\cdot}$ и незанятые узлы кристаллической решетки V_M'' , получившие название *вакансий*. Нижний индекс i около символа химического элемента означает нахождение данного атома (иона) в междоузельной позиции (от *interstitial*), а точки означают эффективный положительный заряд. Латинской буквой V обозначают вакансию, нижний индекс показывает, в какой из подрешеток возникла вакансия, штрихами обозначают эффективный отрицательный заряд вакантной позиции. Действительно, если ион металла покинул свою регулярную позицию, его валентные электроны остались локализованными на бывших с ним по соседству анионах. До выхода из своей позиции ион металла компенсировал избыточный отрицательный заряд окружающих его анионов, вакансия же не компенсирует этого заряда и потому считается эффективно отрицательно заряженной частицей. Термодинамический подход к описанию дефектов позволяет описать процессы их возникновения, используя так называемые *квазихимические реакции*. Так, процесс образования дефектов по Френкелю можно представить следующим образом:



где нуль – означает идеальный кристалл, т. е. все узлы заняты соответствующими атомами (ионами). Константа равновесия такого процесса:

$$K_\Phi = [M_i^{\cdot\cdot}][V_M''] = \exp\left(-\frac{\Delta G_\Phi^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_\Phi^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_\Phi^0}{R}\right), \quad (2.136)$$

где ΔG_Φ^0 , ΔH_Φ^0 и ΔS_Φ^0 – это стандартные значения изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в реакции образования дефектов (2.135).

Междоузельные атомы и вакансии, двигаясь по кристаллу, обуславливают диффузию и ионную проводимость. Движение по кристаллу междоузельных атомов (ионов) осуществляется путем их перескоков по незанятым междоузлиям, движение вакансий – путем последовательных перескоков в незанятый узел соседних атомов.

Внедрение атомов в междоузлия может происходить в кристаллах с достаточно неплотной упаковкой, при которой размеры междоузлий сравнимы с размерами какого-либо из атомов, но затруднено в кристаллах с плотной

упаковкой атомов. Поэтому несколько позднее Шоттки предложил другую модель разупорядочения в твердых телах. По *Шоттки*, вакансии образуются при выходе атомов (ионов) из узлов в глубине кристалла на поверхность. В результате на поверхности происходит достраивание кристаллической решетки, а в объеме кристалла возникает эквивалентное количество вакансий во всех подрешетках. В нашем примере возникают вакансии в подрешетке металла V_M'' и в подрешетке кислорода $V_O^{\cdot\cdot}$. Соответствующую квазихимическую реакцию такого процесса можно записать следующим образом:

$$\text{нуль} = V_M'' + V_O^{\cdot\cdot}, \quad (2.137)$$

а константу равновесия – соответственно так:

$$K_{\text{ш}} = [V_M''] [V_O^{\cdot\cdot}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ш}}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ш}}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{ш}}^0}{R}\right). \quad (2.138)$$

Типичным примером соединений с дефектами по Шоттки являются галогениды щелочных металлов.

Дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки возникают самопроизвольно при установлении термического равновесия в кристалле и носят название *собственных*.

Уравнение для электропроводности твердого электролита легко получается из общих соотношений закона Ома (2.46) и силы тока (2.47):

$$\kappa = z_i F u_i c_i, \quad (2.139)$$

или с учетом уравнения Нернста–Эйнштейна (2.41):

$$\kappa = (z_i F)^2 \frac{D_i}{RT} c_i, \quad (2.140)$$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры может быть представлена в виде:

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{U_i}{RT}\right), \quad (2.141)$$

где U_i – это потенциальный барьер для перескока данного сорта дефекта в соседнюю позицию.

Из уравнений (2.135) и (2.137) следует равенство концентрации соответствующих дефектов $[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M'']$ или $[V_M''] = [V_O^{\cdot\cdot}]$. Предположим, что подвижными носителями заряда в рассматриваемом оксиде являются катионы, посредством вакансий их концентрацию можно выразить из уравнений (2.136) или (2.138). Тогда, используя полученные выражения для концентрации носителей заряда и уравнение (2.141), уравнение (2.140) можно преобразовать к виду:

$$\kappa T = (z_i F)^2 \frac{D_i^0}{R} \exp\left(-\frac{U_i}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ш}}^0}{2RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{ш}}^0}{2R}\right) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2.142)$$

здесь $E_A = U_i + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{ш}}^0$. Логарифмируя уравнение (2.140), получим:

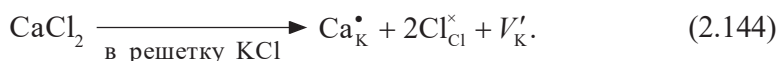
$$\ln(\kappa T) = \text{const} - \frac{E_A}{RT}. \quad (2.143)$$

Поэтому линеаризации результатов удается получить в координатах $\ln(\kappa T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Тангенс угла наклона в этих координатах называют *температурным коэффициентом проводимости*, он является комбинацией нескольких энергетических эффектов, связанных с возникновением дефектов и их миграцией. Изменение наклона зависимости может свидетельствовать об изменении типа носителей, ответственных за проводимость, или изменении в структуре кристалла.

В классификации твердых электролитов материалы с собственной разупорядоченностью выделяются в отдельную группу, но практического интереса они не представляют, так как концентрация дефектов очень мала.

Кроме твердых электролитов с собственной разупорядоченностью выделяются твердые электролиты с *примесной* разупорядоченностью и твердые электролиты со *структурной* разупорядоченностью.

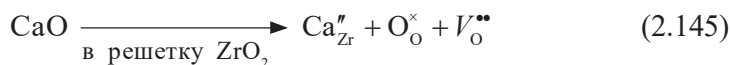
Существенного увеличения ионной проводимости можно достичь в твердых растворах при гетеровалентном замещении катионов или анионов при условии, что ни один из составляющих не склонен достаточно легко изменять свою степень окисления. Примером твердых растворов с примесными катионами повышенной степени окисления может служить KCl, легированный ионами кальция. Двухзарядные ионы кальция будут создавать эффективный избыточный положительный заряд в решетке KCl. Компенсация этих зарядов может быть осуществлена избыточными электронами, междоузельными ионами хлора или же вакансиями в катионной подрешетке (эффективные заряды всех перечисленных дефектов равны -1). В первых двух случаях плотность твердого раствора должна превышать плотность чистого кристалла KCl, так как ион Ca^{2+} тяжелее и меньше по размеру, чем ион K^+ . Экспериментально установлено, что при образовании твердого раствора происходит уменьшение плотности, что свидетельствует в пользу третьего варианта компенсации заряда. Растворение хлорида кальция в хлориде калия можно представить следующей схемой:



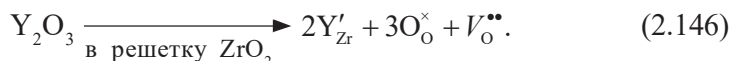
Классическим примером твердых электролитов с примесными катионами пониженной степени окисления могут служить твердые растворы оксидов щелочноземельных металлов в оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ),

или циркония, или оксидов РЗЭ в оксиде циркония. Все эти растворы являются кислородпроводящими твердыми электролитами, широко используемыми в настоящее время в различных электрохимических устройствах.

Механизм образования вакансий кислорода, обеспечивающих высокую проводимость по кислороду, можно представить следующими схемами:



или



Высокотемпературная α -модификация иодида серебра представляет собой простейший пример *структурной* разупорядоченности катионов. Структура α -AgI, установленная в 1934 г. *Штроком*, приведена на рис. 2.12. Ионы йода, изображенные большими окружностями, образуют объемоцентрированную кубическую подрешетку. Между ними находится большое число пустот, имеющих сравнимые размеры: 6 позиций, находящихся между двумя анионами (двукратная координация), 12 позиций с четырехкратной координацией и 24 позиции с трехкратной. Таким образом, в элементарной ячейке α -AgI два иона серебра могут располагаться в 42 позициях, потенциальная энергия которых различается незначительно на величину $\sim kT$. Поэтому катионы статистически распределены между этими позициями. Штрок весьма образно представил структуру α -AgI как жесткую подрешетку йода, погруженную в катионную жидкость. Разумеется, такое представление слишком упрощенное, однако энергетическими расчетами было показано, что разрешенные позиции, тесно прилегая друг к другу, образуют в структуре α -AgI своеобразные кристаллографические туннели, по которым катионы могут двигаться с небольшими затратами энергии, что и обуславливает высокую электропроводность при сравнительно небольших температурах. Таким образом, по механизму проводимости α -AgI радикально отличается от рассмотренных выше кристаллов с точечными дефектами, поскольку здесь в переносе участвуют не отдельные дефекты решетки, а вся совокупность катионов, аналогично жидкости.

В настоящее время найдено много твердых электролитов со структурной разупорядоченностью (называемых также *суперионными проводниками*) на основе иодида серебра. Зачастую изменение электропроводности осуществляется скачкообразно, что соответствует структурному фазовому переходу от низкопроводящего к высокопроводящему состоянию. Описаны фазы состава: Ag_3SI , в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ существует устойчивое соединение $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$, в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – соединение $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$, в системе

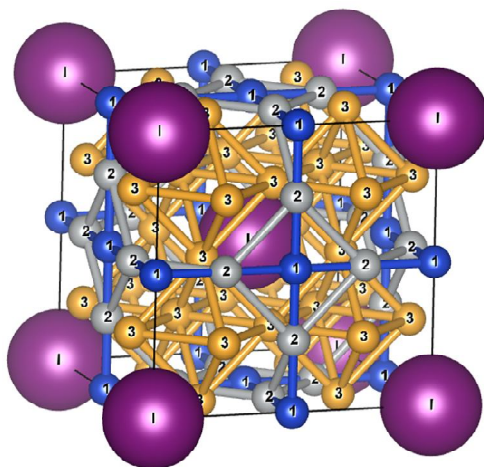


Рис. 2.12. Элементарная ячейка α -AgI:

- 1 – позиции Ag^+ с двукратной координацией;
- 2 – позиции Ag^+ с четырехкратной координацией;
- 3 – позиции Ag^+ с трехкратной координацией

$\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$ – соединение $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$. Все они являются проводниками по ионам серебра. Самой высокой проводимостью по серебру обладают электролиты группы MAg_4I_5 , где $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}$ или NH_4 . Фазовый переход в кубическую высокопроводящую фазу происходит уже при -151°C . Электропроводность этих фаз при 20°C составляет 0.2 См/см , а подвижность ионов в 30 раз больше, чем в NaCl при 780°C . Элементарная ячейка высокотемпературной модификации MAg_4I_5 содержит 4 формульные единицы, где 20 ионов йода размещены подобно атомам марганца в $\beta\text{-Mn}$. Такое расположение образует 4 искаженных анионных октаэдра, в центрах которых расположены ионы M^+ . Ионы серебра размещаются в позициях трех разных типов: 8 имеют трехкратную координацию, 24 – четырехкратную, 24 – двукратную. Таким образом, 16 ионов серебра распределены (хотя и неравномерно) по 56 позициям, что и обуславливает высокую проводимость этих фаз.

Структурная разупорядоченность анионной подрешетки была обнаружена в ряде фторидов двух- и трехвалентных металлов. Поведение фторидов иттрия и лутеция, например, аналогично системам со структурной разупорядоченностью катионов. При относительно высоких температурах они испытывают полиморфное превращение из орторомбической в гексагональную структуру, сопровождающееся сильным (в несколько сотен раз) увеличением электропроводности.

Среди других наиболее широко известных твердых электролитов со структурной разупорядоченностью следует отметить силикаты лития (проводимость по литию), алюмосиликаты натрия и калия, а также β -глинозем ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) – семейство полиалюминатов одновалентных металлов, получив-

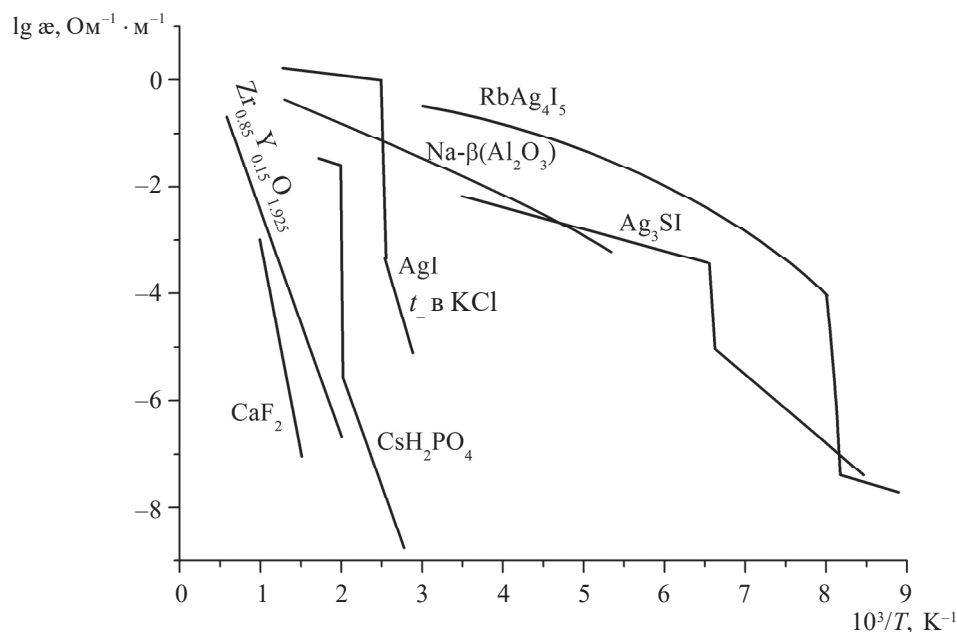


Рис. 2.13. Температурные зависимости проводимости некоторых твердых электролитов

ших применение в электрохимической практике благодаря удачному сочетанию химических, керамических и электролитических характеристик, а также возможности их широкого варьирования (проводимость по ионам щелочных металлов).

Температурные зависимости электропроводности различных твердых электролитов представлены на рис. 2.13.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение следующим понятиям: «поток», «плотность потока», «диффузия», «конвекция», «миграция». Сформулируйте принципы линейности и взаимности потоков Онзагера, проиллюстрируйте их примерами. Выведите математическое выражение второго закона Фика. Каков физический смысл коэффициента диффузии? Получите связь кинетического коэффициента для потока, описывающего массоперенос, с коэффициентом диффузии. Приведите выражение для электрохимического потенциала и объясните необходимость введения этой величины.

2. Дайте определение понятиям «удельная электропроводность» и «эквивалентная электропроводность». Чем объясняется экстремальный характер зависимости удельной электропроводности от концентрации растворов электролитов? На чем основан выбор ячейки для экспериментального изучения электропроводности растворов электролитов? Сформулируйте законы Кольрауша. Как зависит электропроводность от температуры, природы растворителя, заряда и радиуса ионов?

3. С чем связано электрофоретическое и релаксационное торможение ионов, движущихся под действием электрического поля? Объясните эффекты Вина и Дебая–Фалькенгагена.

4. Сформулируйте законы электролиза Фарадея и запишите формулу для обобщенного закона. С чем связаны количественные отклонения от законов электролиза? Что такое выход по току и как его можно рассчитать?

5. Дайте определение понятию «число переноса иона». Какова зависимость чисел переноса ионов от концентрации электролита? Какие экспериментальные методы определения чисел переноса вам известны?

6. Чем обусловлена аномально высокая подвижность ионов гидроксония и гидроксила?

7. Как зависит электропроводность расплавов от температуры?

8. Перечислите типы твердых электролитов. Приведите примеры катионных и анионных проводников.

9. Расположите растворы Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 в порядке возрастания электропроводности, считая растворы предельно разбавленными. Составьте аналогичный ряд для расплавов этих солей.

10. Как будут изменяться числа переноса анионов в ряду водных предельно разбавленных растворов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 ?

11. Почему в растворах электролитов подвижность анионов, как правило, больше, чем подвижность катионов, а в расплавах наблюдается обратная картина?

12. Удельная электропроводность 0.135 моль/л раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равна 0.0479 См/м. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны 349.8 См · см²/моль и 37.2 См · см²/моль соответственно.

13. В ячейке с инертными электродами ведут электролиз и через равное время определяют удельную проводимость электролита. Постройте график $\kappa = f(\text{время})$ для случая электролиза водных растворов:

- | | |
|---------|----------------------|
| а) HCl; | в) CuSO_4 ; |
| б) KCl; | г) KOH. |

14. Почему график зависимости $\lg \lambda = f(\lg c)$ для слабых электролитов представляет собой прямую линию? Чему равен угловой коэффициент этой прямой?

15. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18 °С равна $4.54 \cdot 10^{-4}$ См/м. Удельная электропроводность воды составляет $4.5 \cdot 10^{-5}$ См/м. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18 °С равны соответственно 55 и 66 См · см²/моль-экв. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18 °С в моль/л, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

16. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25 °С. Ионное произведение воды при 25 °С равно 10^{-14} . Данные о подвижностях ионов H^+ и OH^- при бесконечном разведении возьмите из справочника.

17. В чем сущность метода определения чисел переноса по Гитторфу. Составьте материальный баланс для ячейки с тремя пространствами, в которой происходит электролиз CuCl_2 :

- а) Cu-электроды;
- б) графитовые электроды;
- в) Cu-анод, Pt-катод.

18. Составьте материальный баланс в католите и анолите при проведении опыта в аппарате Гитторфа с инертными электродами в растворах:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| а) NaCl ; | г) KOH ; |
| б) Na_2SO_4 ; | д) H_2SO_4 ; |
| в) CuSO_4 ; | е) AgNO_3 . |

19. Какой объем 0.15 моль-экв/л раствора нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная удельная электропроводность была равна эквивалентной электропроводности раствора?

20. Эквивалентная электропроводность раствора KCl при бесконечном разведении и температуре 298 К равна $149.9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$. Число переноса K^+ в этом растворе равно 0.497. Рассчитайте абсолютную скорость движения хлорид-аниона Cl^- ($\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) в данном растворе.

21. 100 мл 0.1 н водного раствора HCl титруют 0.1 н раствором NaOH , измеряя при этом электропроводность. Нарисуйте график зависимости электропроводности раствора от количества добавленного NaOH .

22. Нарисуйте график зависимости «электропроводность – объем щелочи» при кондуктометрическом титровании смеси муравьиной и соляной кислот раствором NaOH .

23. Абсолютные подвижности ионов Na^+ и Cl^- в 0.1 моль-экв/л растворе хлорида натрия в воде при температуре 298 К соответственно равны $42.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $68.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Рассчитайте удельную электропроводность этого раствора.

24. Через водный раствор KOH пропустили 1 F (Фарадей) (96 487 Кл) электричества. Какие продукты и в каких количествах выделяются на катоде и на аноде?

25. При электролизе раствора Na_2SO_4 на катоде выделилось 4 г водорода. Сколько граммов кислорода выделится при этом на аноде?

26. Через цепь, содержащую последовательно включенные серебряный кулонометр и ячейку с раствором серной кислоты, пропустили постоянный электрический ток. В результате в кулонометре выделилось 1.07 г серебра.

- а) Сколько грамм водорода выделится на катоде ячейки при выходе по току 100 %?
- б) Сколько грамм водорода выделится на катоде ячейки при выходе по току 90 %?
- в) Сколько грамм кислорода выделится на аноде ячейки при выходе по току 100 %?
- г) Сколько грамм кислорода выделится на аноде ячейки при выходе по току 80 %?

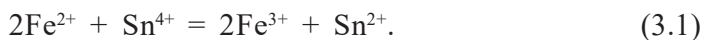
27. Во сколько раз надо увеличить силу тока по сравнению с теоретической, чтобы за то же время получить 16 г кислорода при электролизе воды, если выход по току составляет 80 %?

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ «ЭЛЕКТРОД–ЭЛЕКТРОЛИТ». ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

3.1. Общая характеристика электрохимических систем

Центральным вопросом *электрохимии* является определение закономерностей преобразования химической энергии в электрическую и решение обратной задачи – каким образом электрическая энергия может быть трансформирована в энергию химических превращений. Поэтому нас будут интересовать окислительно-восстановительные реакции, в которых происходит передача электронов.

Рассмотрим протекающую в растворе окислительно-восстановительную реакцию, например:



Если этот процесс происходит в некотором ограниченном реакционном пространстве, то направления перескоков электронов между сталкивающимися ионами будут хаотическими, следовательно, суммарное направленное движение заряда (электрический ток), а значит, и электрическая работа будут отсутствовать. При этом длина пути каждого перескакивающего электрона будет очень мала. В результате все изменение внутренней энергии ΔU (или энтальпии ΔH) системы будет проявляться в виде теплового эффекта реакции:

$$\Delta U = Q_v \text{ или } \Delta H = Q_p. \quad (3.2)$$

Электрическая энергия проявляется в форме протекания *э л е к т р и - ч е с к о г о т о к а* – направленного движения заряженных частиц (направленный перенос заряда). Следовательно, если целью является получение электрического тока за счет протекания какой-либо окислительно-восстановительной реакции, то необходимо разнести в пространстве и отделить *восстановитель*, отдающий электроны, от *окислителя*, принимающего их, создав возможность направленного переноса этих электронов по определенному внешнему пути (например, металлический проводник). В этом случае возможность непосредственных хаотических столкновений ионов в реакционном пространстве заменяется контактом каждого из них (ионный проводник) с металлическим электродом, носителем электронов. При этом поток зарядов в цепи должен быть непрерывным, а для этого необходимо, чтобы пространственно разнесенные окислитель и восстановитель были электри-

чески соединены не только проводником первого рода (внешняя цепь), но и еще одним, дающим возможность переноса ионов (проводник второго рода). На рис. 3.1 изображена схема электрохимической системы и ее составные части: **э л е к т р о л и т ы** – это фазы, содержащие реагирующие вещества или часть из них, находящиеся в ионизированном (ионном) состоянии; **э л е к т р о д ы** – контактирующие с электролитами металлы, которые одновременно могут выступать и в качестве участников реакции; проводник первого рода, обеспечивающий внешний контакт между электродами (внешняя цепь). Электролитом может служить любая среда, обеспечивающая возможность ионной проводимости: водные растворы одного или нескольких веществ, расплавы солей, твердые электролиты либо даже ионизированные газы. Однако если рассматривать электрохимическую систему как последовательность проводников первого и второго рода, то ионизированный газ не может быть признан тем или другим, так как обычно обладает смешанной электронно-ионной проводимостью, и его участие может и не приводить к так называемым электрохимическим процессам. Следует также отметить, что по причинам, объяснение которых будет дано позже, *правильно разомкнутой электрохимической цепью* является такая, на концах которой расположены металлы одной химической природы (см. рис. 3.1).

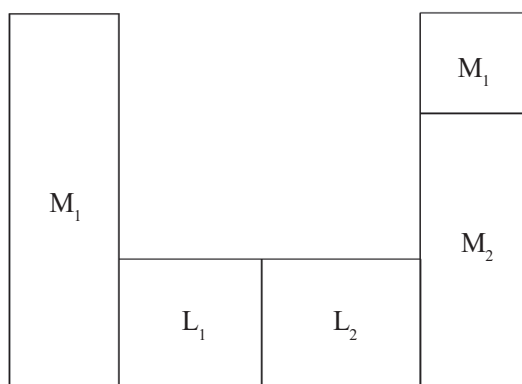


Рис. 3.1. Общая схема электрохимической системы

Все электрохимические системы можно подразделить на две группы: а) *гальванические элементы*, производящие электрическую энергию за счет протекающих в них процессов; б) *электролизеры* (или *электролитические ванны*), в которых за счет внешней электрической энергии протекают химические превращения.

Электрод, на котором происходит процесс восстановления, в электрохимии принято называть *катодом*, а тот, на котором происходит окисление, – *анодом*. В случае работы электрохимической системы в режиме

электролизера катод будет иметь *отрицательный* знак (подвод электронов от внешнего источника для реакции восстановления), а анод – *положительный* (акцептор электронов для протекания реакции окисления). Если электрохимическая система работает как гальванический элемент, то электроны на катоде в результате процесса восстановления поглощаются соответствующими частицами (ионы или молекулы) и он заряжается *положительно*, в то время как на аноде в процессе окисления электроны высвобождаются, заряжая последний *отрицательно*.

3.1.1. Основы термодинамики электрохимических систем

Полный дифференциал функции Гиббса для системы, в которой наряду с химической работой (протекание химической реакции) может осуществляться и электрическая работа (т. е. реализуется направленное перемещение заряженных частиц), имеет следующий вид:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \phi dq_i. \quad (3.3)$$

В условиях $T, p = \text{const}$, представляя заряд, переносимый частицами i -го сорта, как $q_i = z_i e N_{A_i} n_i = z_i F n_i$, где $F = eN_A$ – это константа, называемая *числом Фарадея*, уравнение (3.3) упрощается:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \phi dn_i = \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i. \quad (3.4)$$

Выражение в скобках отражает обобщенное действие химических и электрических сил и называется *электрохимическим потенциалом*:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi. \quad (3.5)$$

Тогда условием равновесия в электрохимической системе при $T, p = \text{const}$ следует считать выражение

$$dG = \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i = 0. \quad (3.6)$$

В интегральной форме это уравнение имеет вид:

$$\Delta G = \sum_i \tilde{\mu}_i \Delta n_i = 0. \quad (3.7)$$

Рассмотрим электрохимическую систему, в которой протекает некая гипотетическая окислительно-восстановительная реакция:



и которая, в свою очередь, может быть разделена на составляющие ее процессы окисления и восстановления:

$$v_A A^{z_A} - ze = v_L L^{z_L}, \quad (3.9)$$

$$v_B B^{z_B} + ze = v_M M^{z_M}. \quad (3.10)$$

Изменения чисел молей Δn_i участников реакций (3.8), (3.9) и (3.10) в уравнении (3.7) примут значения стехиометрических коэффициентов ν_i , и с учетом этого его можно преобразовать следующим образом:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i (\nu_i z_i F \varphi) = 0. \quad (3.11)$$

Первое слагаемое уравнения (3.11) представляет собой изменение энергии Гиббса реакции (3.8), которое можно обозначить $\Delta G_{(3.8)}$. Алгебраическая сумма произведений $\sum \nu_i z_i$ дает количество электронов z , участвующих в электрохимическом процессе (реакции (3.9) и (3.10)), и с учетом этого уравнение (3.11) можно записать следующим образом:

$$\Delta G_{(3.8)} = -zF\Delta\varphi. \quad (3.12)$$

Полученное уравнение показывает количественную связь преобразования энергии химического взаимодействия по реакции (3.8) в электрическую энергию. В системе, находящейся в состоянии электрохимического равновесия, обязательно должно соблюдаться условие химического равновесия $\left(\sum_i \mu_i dn_i = 0\right)$, справедливое для обычных химических реакций, или происходить выравнивание электрических потенциалов ($\Delta\varphi = 0$), реализующееся в простых физических схемах. Сохраняющиеся разности химических потенциалов ($\Delta G_{(3.8)} \neq 0$) и электрических потенциалов ($\Delta\varphi \neq 0$) оказывают компенсирующее действие.

Используя уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}, \quad (3.13)$$

уравнение (3.12) можно преобразовать к известному уравнению Нернста:

$$E = \Delta\varphi = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}. \quad (3.14)$$

Одной из основных отличительных черт электрохимической системы является пространственное разделение участников суммарной электрохимической реакции (3.8) на полуреакции (3.9) и (3.10), каждая из которых происходит на отдельном электроде. В соответствии с этим общее значение E , характеризующее всю электрохимическую систему в целом, распадается на две составляющие, каждая из которых характеризует изменение химической энергии на каждом из электродов:

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (3.15)$$

или

$$E = \Delta\varphi = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A}}{a_L^{\nu_L}} + \varphi_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^{\nu_B}}{a_M^{\nu_M}}. \quad (3.16)$$

Отсюда следует, что выражение для каждого из электродных потенциалов имеет такой же вид, как и для всей электрохимической системы в целом:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{v_A}}{a_L^{v_L}}, \quad (3.17)$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^{v_B}}{a_M^{v_M}}. \quad (3.18)$$

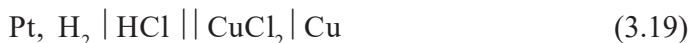
Так же как невозможно вычислить абсолютное значение химического потенциала какого-либо компонента, невозможно измерить и абсолютное значение электрического потенциала отдельного электрода. Экспериментально можно лишь определить общее значение E , т. е. сумму (разность) электродных потенциалов, но не потенциал каждого из электродов в отдельности. В таких случаях обычно выбирают некоторую точку отсчета, принимая ее за *условный нуль*, относительно которой выстраивают соответствующую шкалу. Нернстом было предложено считать такой точкой отсчета потенциал водородного электрода, представляющего собой платиновую пластину, омываемую потоком газообразного водорода ($p = 1$ атм), опущенного в раствор с единичной концентрацией ионов водорода. Применяемая в настоящее время шкала отличается от нернстовской тем, что в ней для водородного электрода, взятого за точку отсчета, вместо концентрации и давления используют единичные активность и фугитивность.

Другой проблемой при определении значения потенциала электрода является выбор направления процесса. Использование одной и той же точки отсчета приводит к одинаковым числовым значениям потенциала по абсолютной величине, но соответствует противоположным знакам для одного и того же электрода при изменении направления процесса с прямого на противоположное. Именно такая противоречивость в знаках потенциалов для одинаковых электродов возникла в системах, принятых в Европе и США.

3.1.2 Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах

В 1953 г. на съезде Международного союза по чистой и прикладной химии в Стокгольме была принята конвенция, которая рекомендовала применять систему знаков, используемую в Европе. Прежде чем сформулировать правила знаков, рассмотрим принятые правила записи электрохимических систем. *Схема записи гальванического элемента* следующая: сначала указывается материал одного из электродов, затем состав контактирующего с ним раствора, далее состав раствора, контактирующего со вторым

электродом, и, наконец, материал второго электрода. Граница раздела электрода с раствором обозначается вертикальной чертой. Граница раздела разных электролитов представляется двойной вертикальной чертой в случае устранения диффузионного потенциала и пунктирной чертой при наличии диффузионного потенциала. Если раствор или электрод содержат в своем составе более одного вещества, их разделяют запятыми. Например,

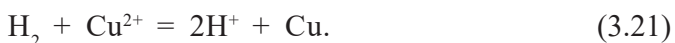


представляет собой элемент, составленный из водородного электрода (платиновая пластина, покрытая мелкодисперсной платиной, омываемая потоком водорода), погруженного в раствор соляной кислоты, и медного электрода, погруженного в раствор хлорида меди. Электрический контакт между растворами соляной кислоты и хлорида меди осуществляется с помощью *солевого мостика*, заполненного чаще всего раствором KCl. Часто вместо формул веществ, находящихся в растворах, записывают только ионы, участвующие в электродных реакциях:

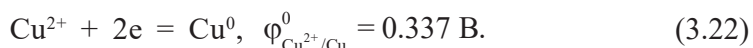


Для определения знака и значения условного потенциала в водородной шкале используют гальванические ячейки, составленные из водородного электрода (записывается всегда слева) и испытуемого электрода (записывается справа). ЭДС системы приравнивают к условному потенциалу правого электрода и считают положительной, если электрический ток внутри цепи течет слева направо, и отрицательной при противоположном течении тока. Следует отметить, что в физике исторически направление тока определяет движение положительных зарядов. Иными словами, при положительном значении ЭДС внутри ячейки положительные заряды движутся слева направо (от водородного электрода к медному), а вследствие того, что цепь не может быть разомкнутой, во внешней цепи эти положительные заряды должны переноситься справа налево (от меди к платине). Такое движение положительных зарядов во внешней цепи эквивалентно движению отрицательных зарядов (электронов в металлическом проводнике) в противоположном направлении.

Химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе, можно записать следующим образом:



Процесс, протекающий на испытуемом медном электроде, описывается уравнением



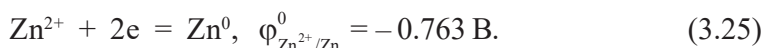
Из опыта известно, что при контакте с водородным электродом на медном электроде происходит реакция восстановления, т. е. в данном элементе *медный* электрод будет являться *катодом* (процесс восстановления), а *водородный* – *анодом* (окисление). Иначе обстоит дело, если в паре с водородным электродом использовать, например, цинковый электрод, погруженный в раствор соли цинка:



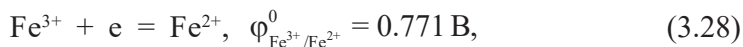
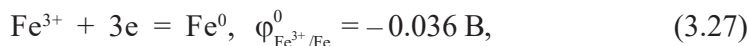
Формально при положительном направлении тока процесс должен быть записан следующим образом:



Однако из опыта известно, что в самопроизвольно протекающем процессе цинк вытесняет водород из растворов разбавленных кислот, т. е. процесс идет в противоположном направлении. Поэтому условный потенциал цинкового электрода (в водородной шкале) отрицателен:



Аналогичным образом можно определить значение и знак условного потенциала любого электрода, например:



Тогда *уравнение Нернста* для условного потенциала электрода в общем виде можно представить следующим образом:

$$\varphi = \varphi_{\text{B}^{\text{B}}/\text{M}^{\text{M}}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{v_{\text{B}}}}{a_{\text{Red}}^{v_{\text{M}}}}, \quad (3.30)$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленных и восстановленных форм; v_{B} и v_{M} – стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакции (3.10) соответственно.

Понятно, что чем положительнее значение потенциала электрода, тем энергетически выгоднее будет протекать процесс восстановления, и наоборот, более отрицательные значения потенциала свидетельствуют о большей выгодности процесса окисления на данном электроде. Таким образом, *электродный потенциал* является энергетической мерой способности про-

текания на электроде процессов окисления-восстановления. В элементе, составленном из двух электродов, катодом будет служить тот, потенциал которого имеет более положительное значение.

3.2. Классификация электродов

Условно все электроды подразделяют на несколько групп.

3.2.1. Электроды первого рода

Электроды первого рода называются такие электроды, в которых равновесие между электродом и электролитом устанавливается только по одному сорту ионов. К этой группе относятся металлы, погруженные в раствор собственной соли:



Потенциал такого электрода запишется следующим образом:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}}. \quad (3.33)$$

Учитывая, что активность чистого конденсированного вещества, в нашем случае a_{Me} , равна 1, уравнение (3.33) можно переписать в виде:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{2.303RT}{zF} \lg a_{M^{z+}}. \quad (3.34)$$

Если при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$) вычислить значение множителя

$$\frac{2.303RT}{F} = 0.059, \quad (3.35)$$

то формулу (3.34) можно записать следующим образом:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{0.059}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (3.36)$$

Приведем примеры электродов первого рода:

– серебро, погруженное в раствор нитрата серебра:



$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = 0.799 + 0.059 \lg a_{Ag^+}; \quad (3.39)$$

– медь, погруженная в раствор сульфата меди:



$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (3.42)$$

К электродам первого рода стоит отнести и металлоидные электроды:



Потенциал такого электрода запишется следующим образом:

$$\varphi_{\text{M}/\text{M}^{z-}} = \varphi_{\text{M}/\text{M}^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^0}}{a_{\text{M}^{z-}}} = \varphi_{\text{M}/\text{M}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z-}} = \varphi_{\text{M}/\text{M}^{z-}}^0 - \frac{0.059}{z} \lg a_{\text{M}^{z-}}. \quad (3.44)$$

Примером такого электрода может служить селеновый электрод:

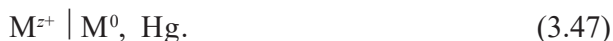


$$\varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = -0.92 - \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}. \quad (3.46)$$

Следует отметить, что металлоидные электроды имеют гораздо меньшее распространение, чем металлические, а измерение их потенциалов сопряжено с рядом сложностей, в частности, как правило, дополнительно вводят металлический проводник из индифферентного металла.

Особое место среди электродов первого рода занимают так называемые *амальгамные электроды*. Их зачастую выделяют в особый класс электродов, хотя по формальным признакам их следует отнести к электродам первого рода.

Ам а л ь г а м н ы й э л е к т р о д представляет собой систему, состоящую из амальгамы какого-либо металла, находящегося в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла:



В простейшем случае потенциалобразующая реакция и уравнение для вычисления потенциала представлены уравнениями (3.32) и (3.33) соответственно. Очевидно, что в этом случае практически никогда нельзя считать активность металла, растворенного в ртути, равной единице, и поэтому упростить уравнения до вида (3.34) невозможно.

Однако в ряде случаев металл в амальгаме находится в форме ассоциатов (Me_m), и реакцию на электроде следует записать в виде:



а следовательно, выражение для потенциала несколько изменится:

$$\varphi_{M^{z+}/M_m(Hg)} = \varphi_{M^{z+}/M_m(Hg)}^0 + \frac{RT}{zmF} \ln \frac{a_{M^{z+}}^m}{a_{M_m(Hg)}}. \quad (3.49)$$

3.2.2. Электроды второго рода

Электроды второго рода называются такие электроды, в которых равновесие между электродом и электролитом устанавливается более чем по одному сорту ионов. Электрод второго рода представляет собой систему, состоящую из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (соль, оксид, гидроксид), погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение. Общая схема такого электрода может быть представлена следующим образом:



а устанавливающееся на электроде равновесие имеет вид:



Потенциал электрода, в соответствии с уравнением Нернста, можно записать так:

$$\varphi_{MA, M/A^{z-}} = \varphi_{MA, M/A^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_{A^{z-}} \cdot a_{M^0}}. \quad (3.52)$$

Приравнявая активности индивидуальных конденсированных фаз (металла М и твердого соединения МА) к единице, с учетом уравнения (3.51) уравнение (3.52) можно упростить:

$$\varphi_{MA, M/A^{z-}} = \varphi_{MA, M/A^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} = \varphi_{MA, M/A^{z-}}^0 - \frac{0.059}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (3.53)$$

Окисленной формой здесь является труднорастворимое соединение МА, а равновесие между фазами электролита и твердого электрода реализуется как по катионам (активность ионов M^{z+} в растворе хоть и очень мала, но не равна нулю), так и по анионам, см. уравнение (3.51). Поэтому потенциал такого электрода может быть также представлен и с учетом обратимости по катионам, как это делалось для электродов первого рода:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (3.54)$$

Активность катионов труднорастворимого соединения в растворе можно выразить через произведение активности L_{MA} :

$$a_{M^{z+}} = \frac{L_{MA}}{a_{A^{z-}}}. \quad (3.55)$$

Тогда выражение для потенциала электрода (3.54) можно преобразовать:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln L_{MA} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (3.56)$$

Значение потенциала электрода не зависит от формы его записи, поэтому левые части уравнений (3.53) и (3.56) можно приравнять друг другу, откуда вытекает соотношение между стандартными потенциалами для электрода первого и второго рода:

$$\varphi_{MA, M/A^{z-}}^0 = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln L_{MA}. \quad (3.57)$$

Значения потенциалов электродов второго рода легко воспроизводимы и устойчивы, поэтому эти электроды часто используются в качестве стандартных электродов сравнения. Наиболее часто используемыми в практическом применении являются хлорсеребряные, каломельные, ртутно-сульфатные, ртутно-окисные и некоторые другие электроды. В качестве примеров электродов второго рода рассмотрим перечисленные выше.

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра, погруженную в раствор хлорида калия:



равновесие на электроде описывается уравнением реакции



а его потенциалу отвечает уравнение

$$\varphi_{AgCl, Ag/Cl^-} = \varphi_{AgCl, Ag/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = 0.2224 - 0.059 \lg a_{Cl^-}. \quad (3.60)$$

Каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую пастой из смеси каломели (Hg_2Cl_2) и ртути, находящуюся в контакте с раствором хлорида калия:



Соответствующая электродная полуреакция и выражение для потенциала электрода:



$$\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg/Cl^-} = \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg/Cl^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2 = 0.2678 - 0.059 \lg a_{Cl^-}. \quad (3.63)$$

Наиболее часто в практике используются каломельные электроды, в которых концентрация хлорида калия отвечает насыщенному раствору ($\varphi = 0.2415$ В), 1.0 н ($\varphi = 0.2812$ В) или 0.1 н ($\varphi = 0.3341$ В) растворам.

Ртутно-сульфатный электрод аналогичен каломельному с той лишь разницей, что ртуть покрыта пастой из смеси ртути и сульфата ртути (I):



Потенциалобразующая реакция и выражение для потенциала электрода:

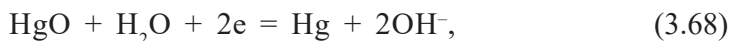


$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}/\text{SO}_4^{2-}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}/\text{SO}_4^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.6156 - \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (3.66)$$

Ртутно-окисный электрод относится к так называемым металлоксидным электродам, поскольку в качестве аниона труднорастворимого соединения здесь выступает гидроксид-ион. Схема такого электрода запишется следующим образом:



а реакции, отражающие равновесие на электроде и его потенциал, будут соответственно выглядеть так:



$$\varphi_{\text{HgO}, \text{Hg}/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{HgO}, \text{Hg}/\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2. \quad (3.69)$$

Подобно тому как электрод второго рода с труднорастворимой солью можно сопоставить с электродом первого рода соответствующего металла, так и металлоксидный электрод можно свести к водородному. Активность гидроксид-ионов можно связать с активностью ионов водорода через ионное произведение воды:

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}. \quad (3.70)$$

Выразив активность гидроксид-ионов из уравнения (3.70) и подставив ее в (3.69), получим:

$$\varphi_{\text{HgO}, \text{Hg}/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{HgO}, \text{Hg}/\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (3.71)$$

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ и подставляя численные значения констант при 298 K, получаем:

$$\varphi_{\text{HgO}, \text{Hg}/\text{OH}^-} = 0.92 - 0.059 \cdot \text{pH}. \quad (3.72)$$

Таким образом, помимо гидроксид-ионов также и ионы водорода являются потенциалобразующими. Ртутно-окисный электрод может быть использован в качестве сравнительного в щелочных растворах или в качестве индикаторного для определения pH раствора.

3.2.3. Окислительно-восстановительные электроды

К окислительно-восстановительным электродам (редокси-электродам) относятся такие, в которых окисленные (*Ox*) и восстановленные (*Red*) формы соответствующей полуреакции находятся в одной фазе (растворе), а электроды подводятся (отводятся) через инертный металлический проводник (чаще всего – платину). Схема такого электрода и равновесие на нем записываются соответственно следующим образом:



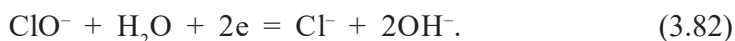
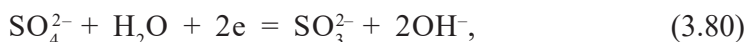
Потенциал окислительно-восстановительного электрода записывают следующим образом:

$$\varphi_{Red, Ox} = \varphi_{Red, Ox}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (3.75)$$

Различают простые и сложные редокси-электроды. В *простых* изменяются лишь заряды ионов в окисленной и восстановленной формах, например:



В *сложных электродах* помимо зарядов изменяется и химический состав ионов (молекул):



Потенциалы простых редокси-электродов можно связать с потенциалами соответствующих электродов первого рода. Рассмотрим эту связь на примере электрода на основе железа, с использованием которого можно составить два электрода первого рода:



Соответствующие этим электродам реакции:



Путем вычитания из уравнения (3.85) уравнения (3.86) получим уравнение (3.77), и, следовательно:

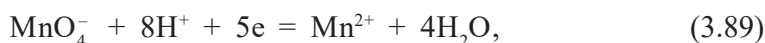
$$\Delta G_{(3.85)} - \Delta G_{(3.86)} = \Delta G_{(3.77)}. \quad (3.87)$$

Принимая во внимание уравнение (3.12), согласно которому $\Delta G = -zF\varphi$, получаем:

$$3\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} - 2\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}. \quad (3.88)$$

Данное уравнение, отражающее так называемое *правило Лютера*, позволяет рассчитать значение потенциала любого из трех электродов, если известны значения двух других. Это становится особенно актуальным, если экспериментальное измерение потенциала какого-либо из электродов является затруднительным. В частности, измерить значение стандартного потенциала $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0$ не представляется возможным из-за неустойчивости ионов Fe^{3+} в этих условиях.

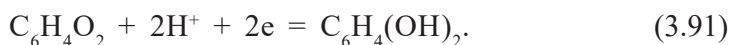
В реакциях сложных редокси-электродов, когда составы окисленных и восстановленных частиц не совпадают, принимают участие молекулы воды и/или ионы водорода и гидроксид-ионы. Поэтому значение потенциала соответствующего электрода будет определяться не только соотношением активностей окисленных и восстановленных частиц, но и активностью ионов водорода. Например, для системы



предполагая, что $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, потенциал представляется уравнением

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (3.90)$$

Другим примером, широко используемым в практике электрохимических измерений, является так называемый *хингидронный электрод*, основанный на системе «хинон (х) – гидрохинон (гх)»:



Потенциал электрода:

$$\varphi_{\text{х, гх}} = \varphi_{\text{х, гх}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}} = \varphi_{\text{х, гх}}^0 + \frac{0.059}{2} \ln \frac{a_{\text{х}}}{a_{\text{гх}}} + 0.059 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (3.92)$$

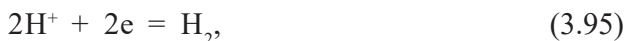
Таким образом, данный электрод может служить индикатором для определения pH среды электрохимическим методом. Для этого в раствор, pH которого нужно измерить, следует ввести эквимольную смесь хинона и гидрохинона и, полагая, что отношение активностей так же, как и концентраций хинона и гидрохинона, равно единице, упростить уравнение (3.92):

$$\varphi_{\text{х, гх}} = \varphi_{\text{х, гх}}^0 - 0.059 \cdot \text{pH}. \quad (3.93)$$

3.2.4. Газовые электроды

Как и в окислительно-восстановительном электроде, здесь используется инертный металл для подведения (отвода) электронов, а окисленные и восстановленные формы находятся в газовой фазе и контактирующем растворе. При этом помимо химической инертности по отношению к раствору и газу металл в то же время должен обладать каталитической активностью по отношению к протекающей на нем реакции. Поэтому чаще всего в качестве такого металла используют платину. Для создания развитой поверхности, что является немаловажным фактором скорости протекания любого гетерогенного процесса, особенно с участием газовой фазы, платину электролитически покрывают мелкодисперсной платиной, так называемой *платиновой чернью*. Примерами газовых электродов являются: водородный, кислородный, хлорный и др.

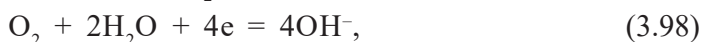
Водородный электрод. Схема газового водородного электрода, электродная полуреакция и уравнение для потенциала записываются следующим образом:



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}. \quad (3.96)$$

Последнее равенство вытекает из того, что потенциал стандартного водородного электрода принят за ноль. Следует отметить, что в наиболее общем случае в выражение для потенциала следует подставлять не давление, а фугитивность, однако это становится актуальным только при достаточно больших давлениях.

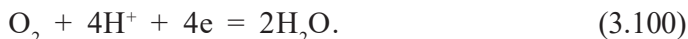
Кислородный электрод. Схема кислородного элемента, электродная реакция и уравнение для потенциала записываются следующим образом:



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}. \quad (3.99)$$

Для достаточно разбавленных растворов активность воды можно принять за единицу и так же, как для окислительно-восстановительных электродов, не записывать.

Альтернативно реакция на кислородном электроде может протекать в кислой среде, а ее уравнение можно записать следующим образом:



Тогда выражение для потенциала будет иметь вид:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4). \quad (3.101)$$

Приравнивая значения потенциалов уравнений (3.99) и (3.101) и используя выражение для ионного произведения воды (3.70), несложно получить соотношение

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}^0 = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln K_w. \quad (3.102)$$

На практике реализовать кислородный электрод весьма сложно. Причиной этого является высокая окислительная способность кислорода, что приводит к образованию оксидных слоев даже на таком металле, как платина. Последнее приводит к образованию металлоксидного электрода второго рода, имеющего другое значение потенциала.

Хлорный электрод. Аналогично кислородному этот электрод на практике также трудно реализовать вследствие большой химической активности хлора. Схема электрода, соответствующая ей реакция и выражение для потенциала выглядят следующим образом:



$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}. \quad (3.105)$$

На основной электродный процесс могут накладываться побочные процессы с участием хлора, приводящие к образованию гипохлоритов и хлоратов, что будет изменять химическую природу электрода.

3.3. Классификация электрохимических цепей

Электрохимическая цепь, или гальванический элемент – это система, составленная из двух электродов (см. рис. 3.1). Классификация элементов производится по способу комбинации используемых электродов. Различают три основных типа гальванических элементов: физические, концентрационные и химические.

Физические элементы составлены из двух одинаковых по химической природе электродов, отличающихся по своему физическому состоянию. Источником энергии в данном случае является разность энергий при переходе из менее энергетически выгодного в более энергетически выгодное состояние.

Концентрационные элементы также составлены из одинаковых по химической природе электродов, но отличающихся по активности (концентрации) по крайней мере одного из составляющих этих электродов. В этом случае источником энергии является энергия электрохимического переноса данного составляющего из области с большей активностью (концентрацией) в область с меньшей активностью (концентрацией).

Химические цепи составлены из разных по химической природе электродов, в которых энергия химической реакции преобразуется в энергию электрическую. При составлении химических цепей можно использовать различные типы электродов: первого и второго рода, окислительно-восстановительные, газовые в любой комбинации.

3.3.1. Физические цепи

Одним из примеров физических цепей являются *гравитационные цепи*. Движущей силой в гравитационной цепи становится различие в запасе потенциальной энергии двух ртутных электродов разной высоты. Конструкция такой ячейки изображена на рис. 3.2, а ее схема может быть представлена следующим образом:

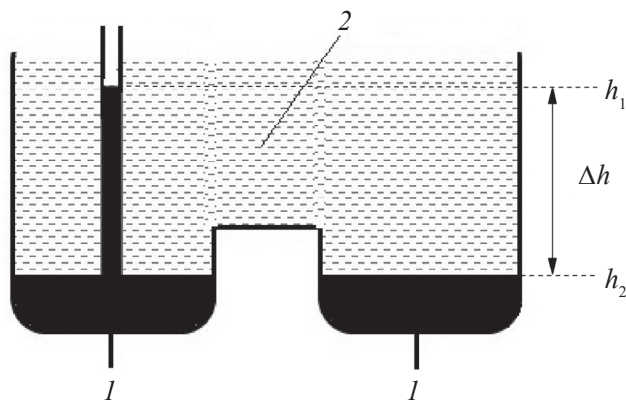
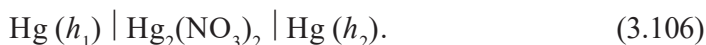


Рис. 3.2. Схема гравитационной электрохимической цепи:

1 – ртуть; 2 – раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Разность энергий левого и правого электродов в расчете на один грамм-эквивалент ртути можно представить следующим образом:

$$\Delta U = M_{\text{э(Hg)}} g \Delta h, \quad (3.107)$$

где $M_{\text{э(Hg)}}$ – эквивалентная масса ртути; g – ускорение свободного падения; Δh – разность уровней ртути на электродах.

На левом электроде (с большим запасом потенциальной энергии) происходит окисление (растворение) ртути:



а на правом (с меньшим запасом потенциальной энергии) – ионы ртути восстанавливаются и выделяется металлическая ртуть:



ЭДС такой цепи, в соответствии с уравнением (3.12), запишется следующим образом:

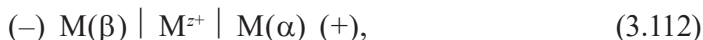
$$E = - \frac{M_{\text{э(Hg)}} g \Delta h}{1000 z F}. \quad (3.110)$$

Множитель 1000 в знаменателе формулы служит для перевода эквивалентной массы ртути, выражаемой в граммах, в систему СИ (кг). Полагая, что $\Delta h = h_2 - h_1 = -1$ м, а электродные процессы записаны на 1 электрон (1 моль-эквивалент ртути), можно получить значение ЭДС:

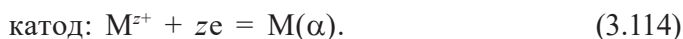
$$E = \frac{200.6 \cdot 9.81 \cdot 1}{1000 \cdot 1 \cdot 96487} = 2.04 \cdot 10^{-5} \text{ В}. \quad (3.111)$$

ЭДС гравитационных цепей зависит от разности высот поднятия электродов и обычно очень мала, так что практического интереса они не представляют.

Другим примером физических цепей могут служить так называемые *аллотропические цепи*. Ячейку составляют из двух электродов одинаковой химической природы, но один из них находится в термодинамически равновесной (в используемых условиях) аллотропной модификации, а второй – в метастабильной (неравновесной) модификации. Пусть металл М имеет две кристаллические модификации: α – стабильная в используемых условиях и β – метастабильная. Тогда в ячейке, составленной по схеме



будут протекать следующие процессы:



Суммарный процесс



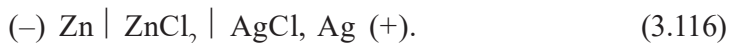
соответствует самопроизвольному переходу неравновесной β -модификации в α . ЭДС такой ячейки можно вычислить из значения ΔG фазового перехода по уравнению (3.12).

3.3.2. Химические цепи

В основе работы *химического* элемента лежит преобразование энергии химической реакции в электрическую работу. Комбинируя различные электроды (окислительно-восстановительные полуреакции), можно составить множество различных гальванических ячеек. Условно химические элементы подразделяют на два класса: простые и сложные. К *простым* относят элементы, в которых отсутствует контакт «электролит – электролит», т. е. левый и правый электроды находятся в контакте с одним электролитом. Это означает, что на электродах в установлении равновесия должны участвовать разные ионы, на одном катионы, на другом анионы. Такой элемент можно составить, используя, например, электроды первого и второго рода, газовый электрод и электрод второго рода, газовый электрод и электрод первого рода и т. д. В *сложных* элементах присутствует контакт «электролит – электролит». Это приводит к возникновению скачка *диффузионного* потенциала на границе «электролит – электролит». Причины такого скачка потенциала мы объясним при рассмотрении концентрационных элементов. Здесь мы будем полагать, что в данных случаях диффузионный потенциал минимизирован и его вкладом в величину ЭДС можно пренебречь. Рассмотрим некоторые примеры простых и сложных химических цепей.

Примеры простых цепей

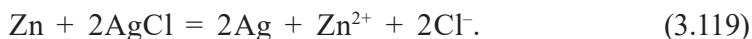
Напомним, что здесь и далее мы подразумеваем, что работаем с *правильно разомкнутой цепью*, т. е. на концах цепи расположен один и тот же по химической природе металл (серебро слева или цинк справа), однако для упрощения записи это не отображается на схеме.



Электродные реакции, протекающие в элементе (3.116), следующие:



Умножая левую и правую части уравнения (3.118) на 2 и складывая его с уравнением (3.117), получим суммарную реакцию, протекающую в элементе:



Потенциалы электродов, записанные для реакций, протекающих в сторону восстановления (для процесса, противоположного реакции (3.117) и реакции (3.118)), будут представлены следующим образом:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (3.120)$$

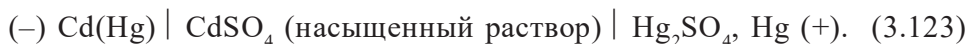
$$\varphi_{\text{AgCl, Ag/Cl}^-} = \varphi_{\text{AgCl, Ag/Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (3.121)$$

а ЭДС, получаемая как разность потенциалов катода и анода, будет равна:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{AgCl, Ag/Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (4m_{\text{ZnCl}_2}^3 \gamma_{\pm}^3). \end{aligned} \quad (3.122)$$

Таким образом, ЭДС такого элемента определяется значениями стандартных потенциалов электродов, его образующих, и концентрацией электролита.

В качестве второго примера простого элемента рассмотрим широко использовавшийся до недавнего времени в практике электрохимических измерений элемент *Вестона*. ЭДС этого элемента отличается хорошей воспроизводимостью, постоянством во времени и малым температурным коэффициентом. Схема элемента Вестона может быть представлена следующим образом:



Анод представляет собой амальгаму кадмия, а равновесие на нем определяется полуреакцией



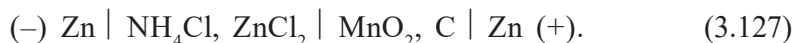
Катодом является ртутно-сульфатный электрод второго рода:



ЭДС элемента вычисляется аналогично тому, как это сделано в предыдущем случае (уравнение (3.122)):

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (m^2 \gamma_{\pm}^2). \quad (3.126)$$

Элемент Лекланше. Схема элемента может быть представлена следующим образом:



Потенциалобразующая реакция в нем:



Пример сложной цепи

Элемент Даниэля – Якоби. Элемент составлен из двух электродов первого рода: цинкового, используемого в качестве анода, и медного – катода.



Напомним, в этом разделе мы будем считать, что при контакте двух растворов не возникает диффузионного потенциала, поскольку подвижности ионов цинка и меди близки между собой, либо диффузионный потенциал устранен путем использования *солевого мостика*. Причины возникновения диффузионного потенциала и методы его устранения будут объяснены при рассмотрении концентрационных цепей ниже.

Процессы, происходящие на электродах:



Потенциалы электродов для процессов, записанных в направлении восстановления:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (3.132)$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (3.133)$$

ЭДС вычисляется как разность потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (3.134)$$

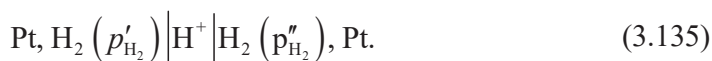
Используя значения стандартных потенциалов цинкового ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763$ В) и медного ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337$ В) электродов, несложно вычислить значение стандартной ЭДС E^0 этого элемента, равное 1.1 В. Из формулы (3.134) видно, что изменяя активности ионов цинка и меди в растворе, можно изменять ЭДС ячейки. Для элементов с небольшим значением E^0 варьирование активностей ионов может привести даже к изменению полярности элемента. В случае с элементом Даниэля – Якоби это практически невозможно, так как соотношение активностей, при котором произойдет смена знака ЭДС, составляет $\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \approx 10^{-37.3}$.

3.3.3. Концентрационные цепи

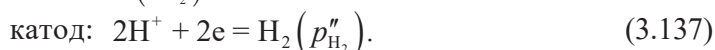
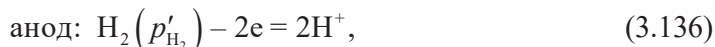
Все концентрационные элементы можно условно разделить на две группы: концентрационные элементы *без переноса* и концентрационные элементы *с переносом*. На первый взгляд кажется, что существует некоторое противоречие между принципом работы концентрационного элемента – преобразованием энергии самопроизвольного переноса из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией в электрическую работу и названи-

ем группы элементов «без переноса». Дело в том, что в основе принципа действия концентрационных элементов лежит электрохимический перенос с соответствующими преобразованиями на электродах, а в названиях групп отражена возможность или невозможность неэлектрохимического переноса, вызываемого градиентом концентрации (активностей) компонента в разных частях элемента. Понятно, что в элементах, где непосредственный контакт областей с различными концентрациями исключен, перенос, вызванный градиентом концентрации, не возникает. В тех элементах, где такой контакт реализуется (через полупроницаемую мембрану или каким-то иным путем), неэлектрохимический перенос возможен.

Концентрационные элементы без переноса. В качестве примера концентрационного элемента без переноса можно представить цепь, составленную из двух газовых электродов с различным давлением газового компонента:



Процессы, проходящие на электродах, можно записать следующим образом:



Суммарный процесс

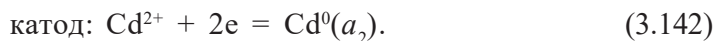
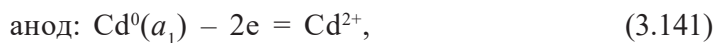
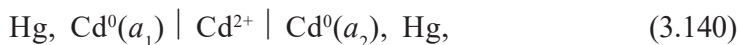


заключается в электрохимическом переносе водорода с анода на катод. То есть чтобы процесс происходил самопроизвольно, давление водорода на аноде должно быть больше, чем давление на катоде ($p'_{\text{H}_2} > p''_{\text{H}_2}$). ЭДС такого элемента вычисляется как разность потенциалов катода и анода (при условии, что потенциалы катода и анода записаны для реакции в сторону восстановления в соответствии с уравнением (3.97)):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'_{\text{H}_2}}{p''_{\text{H}_2}}. \quad (3.139)$$

ЭДС такого элемента положительна, так как $p'_{\text{H}_2} > p''_{\text{H}_2}$.

Подобный концентрационный элемент может быть составлен из двух амальгамных электродов с различной активностью растворенного в ртути металла, например:



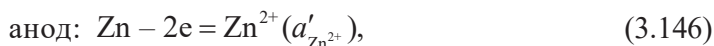
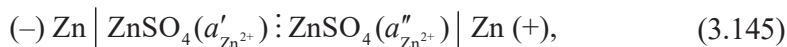
Суммарный процесс



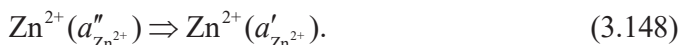
заключается в электрохимическом переносе кадмия с анода на катод ($a_1 > a_2$):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1(\text{Cd})}{a_2(\text{Cd})}. \quad (3.144)$$

Концентрационные элементы с переносом. В концентрационных элементах с переносом помимо электрохимического переноса компонента из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией может происходить *неэлектрохимический перенос*, вызванный наличием градиента концентрации. Примером может служить любой элемент, составленный из двух электродов первого или второго рода:



Суммарный процесс:



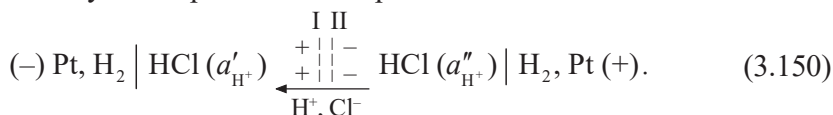
Помимо электрохимического переноса за счет электродных процессов в таком элементе может происходить *диффузия* катионов цинка и сульфат-анионов из катодного в анодное пространство под действием градиента концентрации, так как эти растворы должны находиться в соприкосновении для поддержания электрического контакта.

Если не принимать во внимание факторы, связанные с процессом диффузии, ЭДС такого элемента можно рассчитать по следующей формуле:

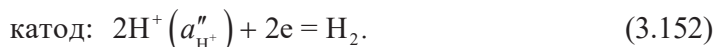
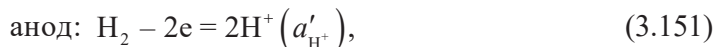
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a''_{\text{Zn}^{2+}}}{a'_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (3.149)$$

Однако на границе раздела двух растворов с различной активностью возникает так называемый *диффузионный потенциал*, который вносит вклад в общее значение ЭДС ячейки.

Причины возникновения и расчет диффузионного потенциала. Рассмотрим еще один пример концентрационного элемента с переносом, составленного из двух водородных электродов:



Для того чтобы элемент работал самопроизвольно в соответствии с представленной схемой, a''_{H^+} должна быть больше, чем a'_{H^+} . Это очевидно из направления процессов, протекающих на электродах:



Суммарный процесс:



Наряду с этим через пористую мембрану, разделяющую растворы соляной кислоты с разной активностью и предотвращающую перемешивание растворов, под действием градиента химических потенциалов HCl будет происходить диффузия ионов H^+ и Cl^- . Вследствие большей подвижности протонов граница I будет заряжаться положительно, а граница II – отрицательно. Возникающий градиент электрического потенциала (называемого *диффузионным потенциалом*) будет замедлять скорость движения катионов и увеличивать скорость анионов. В результате при некотором значении скачка электрического потенциала скорости движения катионов и анионов станут одинаковыми и будут оставаться практически неизменными в течение какого-то времени. Такое состояние системы называют *стационарным*. Можно оценить значение возникшего стационарного диффузионного потенциала.

Перемещение ионов через мембрану вызвано двумя движущими силами: градиентами химического и электрического потенциалов, и, следовательно, в соответствии с теорией Онзагера, плотности потоков каждого сорта частиц (катионов и анионов) можно представить в виде суммы плотностей потоков диффузии и миграции:

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \text{grad } \mu_i - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi. \quad (3.154)$$

Используя уравнение Нернста–Эйнштейна

$$\frac{D_i}{RT} = \frac{u_i}{z_i F}, \quad (3.155)$$

перепишем уравнение плотности потока (3.154) для катионов и анионов с учетом знаков зарядов:

$$J_+ = -\frac{u_+ c_+}{z_+ F} \text{grad } \mu_+ - u_+ c_+ \text{grad } \varphi, \quad (3.156)$$

$$J_- = -\frac{u_- c_-}{z_- F} \text{grad } \mu_- + u_- c_- \text{grad } \varphi. \quad (3.157)$$

Условие стационарности подразумевает равенство потоков катионов и анионов. Приравняем правые части уравнений (3.156) и (3.157):

$$-\frac{u_+ c_+}{z_+ F} \frac{d\mu_+}{dx} - u_+ c_+ \frac{d\phi}{dx} = -\frac{u_- c_-}{z_- F} \frac{d\mu_-}{dx} + u_- c_- \frac{d\phi}{dx}, \quad (3.158)$$

и решим полученное уравнение для случая 1–1 зарядного электролита ($z_+ = z_- = 1$ и $c_+ = c_-$) относительно $\frac{d\phi}{dx}$:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{F} \left[\frac{u_-}{u_+ + u_-} \frac{d\mu_-}{dx} - \frac{u_+}{u_+ + u_-} \frac{d\mu_+}{dx} \right]. \quad (3.159)$$

Учитывая, что отношение абсолютной скорости i -го иона к сумме абсолютных скоростей катиона и аниона есть не что иное, как число переноса данного сорта ионов, и выражение для химического потенциала

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.160)$$

и, следовательно,

$$d\mu_i = RT d \ln a_i, \quad (3.161)$$

уравнение (3.159) несложно преобразовать к виду:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{F} \left[t_- \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} - t_+ \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right]. \quad (3.162)$$

Полагая $a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}$, уравнение (3.162) можно еще упростить:

$$d\phi = \frac{RT}{F} \cdot (t_- - t_+) \cdot d \ln a_{\pm}. \quad (3.163)$$

Для определения скачка электрического (диффузионного) потенциала на мембране, разделяющей растворы, проинтегрируем уравнение (3.163):

$$\Delta\phi_D = \frac{RT}{F} \cdot (t_- - t_+) \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}, \quad (3.164)$$

с учетом того, что $t_+ + t_- = 1$, уравнение (3.164) может быть преобразовано к виду:

$$\Delta\phi_D = \frac{RT}{F} \cdot (2t_- - 1) \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}. \quad (3.165)$$

Таким образом, общее значение ЭДС цепи будет складываться из разности потенциалов электродов и скачка потенциала на границе раздела двух растворов:

$$E = \phi_k - \phi_a + \Delta\phi_D. \quad (3.166)$$

Потенциал водородного электрода в общем виде запишется:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}. \quad (3.167)$$

ЭДС концентрационного элемента (3.150) без учета диффузионного потенциала, вычисляемую как разность потенциалов катода и анода, можно записать:

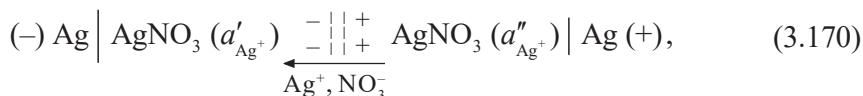
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}, \quad (3.168)$$

а с учетом диффузионного потенциала, в соответствии с уравнениями (3.166), (3.167) и (3.165), несложно получить выражение ЭДС цепи с переносом:

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}. \quad (3.169)$$

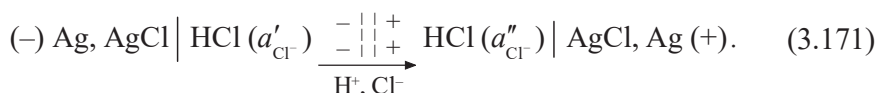
Из уравнения (3.165) очевидно, что если $t_- > 0.5$, то $\Delta\varphi_D > 0$, так как $a_{\pm}' > a_{\pm}''$, а если $t_- < 0.5$, то $\Delta\varphi_D < 0$. К аналогичному выводу можно прийти, сравнивая уравнения (3.168) и (3.169) в совокупности с (3.166). Таким образом, в первом случае диффузионный потенциал увеличивает общее значение ЭДС цепи, а во втором – уменьшает его. На схеме (3.150) видно, что направление поля на мембране противоположно общему направлению поля в гальванической ячейке, и, следовательно, диффузионный потенциал уменьшает общее значение ЭДС цепи с переносом.

В случае, когда число переноса аниона больше, чем 0.5, например, в элементе, составленном из двух серебряных электродов (в AgNO_3 $t_{\text{NO}_3^-} \approx 0.535$):

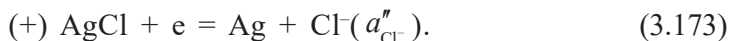


направление поля на мембране совпадает с направлением поля концентрационного элемента, и, следовательно, диффузионный потенциал увеличивает общее значение ЭДС, что согласуется с формулой (3.169).

Несколько иначе будут выглядеть конечные выражения для концентрационного элемента, составленного из электродов второго рода, например, хлорсеребряных:



Для того чтобы элемент работал самопроизвольно в соответствии с представленной схемой, a'_{Cl^-} должна быть больше, чем a''_{Cl^-} . Это очевидно из направления процессов, протекающих на электродах:



Суммарный процесс:



ЭДС концентрационного элемента (3.171) без учета диффузионного потенциала, вычисляемую как разность потенциалов катода и анода, можно записать:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}}, \quad (3.175)$$

а с учетом диффузионного потенциала (уравнения (3.165)) можно получить выражение ЭДС цепи (3.171) с переносом:

$$E = \frac{2RT}{F} (1 - t_-) \ln \frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}} = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}}. \quad (3.176)$$

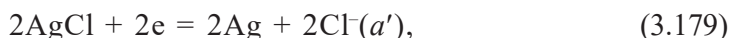
Из полученных соотношений понятно, что чем ближе по значениям числа переноса катиона и аниона, тем меньше возникающий диффузионный потенциал. Для устранения диффузионного потенциала на практике электрический контакт между двумя растворами в гальваническом элементе реализуют посредством солевого мостика из растворов KCl или KNO₃, числа переноса катиона и аниона в которых близки к 0.5.

3.4. Определение чисел переноса с использованием метода ЭДС

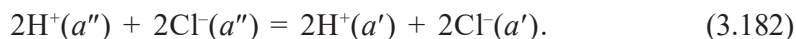
Из полученных выше соотношений несложно сделать вывод, что числа переноса какого-либо электролита могут быть получены из сравнения ЭДС концентрационных элементов с переносом и без переноса, построенных на его основе. Использование солевого мостика сводит к минимуму диффузионный потенциал, но не устраняет его полностью. Встает вопрос: каким образом сконструировать ячейку, работающую по принципу концентрационного элемента без переноса? Ответ следует из причин возникновения диффузионного потенциала: необходимо разделить растворы разной концентрации с использованием дополнительного промежуточного электрода. Например, ячейку с двумя растворами соляной кислоты можно организовать следующим образом:



Здесь отсутствует непосредственный контакт двух растворов, а электрический контакт осуществляется посредством двух хлорсеребряных электродов. По сути, цепь (3.177) представляет собой два химических элемента с разной концентрацией соляной кислоты, включенных навстречу друг другу. При этом суммарный процесс, протекающий в этой сложной цепи, ничем не отличается от работы концентрационного элемента. Для того чтобы показать это, запишем реакции, протекающие на всех электродах, и посмотрим на суммарный процесс, протекающий в таком сложном элементе. Для этого запишем все электродные реакции:



и затем просуммируем их:



В основе работы цепи (3.177) лежит электрохимический перенос HCl из раствора с активностью a'' в раствор с активностью a' , таким образом, элемент в целом работает как концентрационный. Выражение для ЭДС этой цепи можно получить, просуммировав ЭДС двух химических элементов, ее составляющих:

$$E = E_{\text{I-II}} + E_{\text{III-IV}}, \quad (3.183)$$

$$E_{\text{I-II}} = \varphi_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad (3.184)$$

$$E_{\text{III-IV}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} - \varphi_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln a''_{\text{Cl}^-}, \quad (3.185)$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\text{H}^+} a''_{\text{Cl}^-}}{a'_{\text{H}^+} a'_{\text{Cl}^-}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}. \quad (3.186)$$

Таким образом, измерив ЭДС ячеек (3.150) и (3.177), можно вычислить числа переноса ионов в растворе соляной кислоты:

$$t_- = \frac{E_{(3.169)}}{E_{(3.186)}}. \quad (3.187)$$

3.5. Термодинамика гальванического элемента

Рассмотрим несколько подробнее, какие термодинамические параметры процессов могут быть получены с использованием значений ЭДС гальванических элементов. Основополагающие выражения были представлены ранее в § 3.2. Основным уравнением, связывающим ЭДС с энергией Гиббса потенциалопределяющего процесса, является соотношение, схожее с (3.12):

$$\Delta G = -z_i F E. \quad (3.188)$$

В случае химического элемента изменение энергии Гиббса и все далее полученные из нее функции относятся к химической реакции, протекающей в элементе. В случае концентрационного элемента эти термодинамические параметры являются разностью парциальных мольных величин (при расчете на 1 моль вещества) в системах с различной активностью для электрохимически переносимого вещества.

Используя взаимосвязь энергии Гиббса с энтропией:

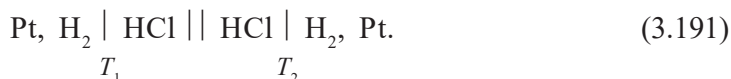
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (3.189)$$

путем дифференцирования уравнения (3.188) по температуре получаем:

$$\Delta S = z_i F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (3.190)$$

Производную $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ называют *изотермическим температурным коэффициентом* (чаще просто температурным коэффициентом) ЭДС гальванического элемента. Определение «изотермический» (которое зачастую приводит в недоумение тех, кто изучает этот раздел) относится к процессу, протекающему в элементе в целом. Особенностью гальванического элемента является то, что процессы окисления (на аноде) и восстановления (на катоде) разнесены в пространстве, а потому температуры анода и катода обязательно должны быть одинаковы. В данном рассматриваемом случае считается, что анод и катод находятся при одинаковой температуре, т. е. происходит изменение температуры элемента в целом. В этом смысле термин «изотермический» означает, что при любых изменениях температуры в целом внутри элемента отсутствуют градиенты температуры. Если говорить о значениях стандартных электродных потенциалов (в сущности являющихся ЭДС соответствующих ячеек относительно стандартного водородного электрода) и табличных значениях температурных коэффициентов, то они получены,

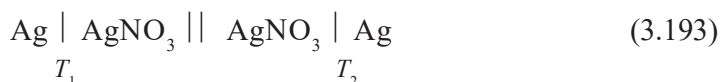
исходя из предположения, что потенциал стандартного водородного электрода при любой температуре равен нулю. На самом деле значение потенциала стандартного водородного электрода, как, впрочем, и других, зависит от температуры. В этом можно убедиться, если измерить ЭДС элемента, составленного из двух совершенно одинаковых электродов, находящихся при разных температурах, например:



ЭДС такого элемента называется *термическим температурным коэффициентом*. Термический температурный коэффициент считается положительным, если в термогальванической цепи типа (3.191) «горячий» электрод является положительным полюсом (катодом). Для водородного электрода термический температурный коэффициент равен 0.871 мВ/К. Зная значение изотермического температурного коэффициента произвольного электрода, можно вычислить значение термического температурного коэффициента этого электрода следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \varphi^0}{\partial T} \right)_{\text{термич}} = \left(\frac{\partial \varphi^0}{\partial T} \right)_{\text{изотермич}} + 0.871. \quad (3.192)$$

Так, например, изотермический температурный коэффициент для стандартного серебряного электрода $\left(\frac{\partial \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{\text{изотермич}} = -1.000 \text{ мВ/К}$, следовательно, термический температурный коэффициент серебряного электрода (или ЭДС термогальванической цепи)



равен:

$$\left(\frac{\partial \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{\text{термич}} = -1.000 + 0.871 = -0.129 \text{ мВ/К}, \quad (3.194)$$

и более «горячий» электрод имеет менее положительный потенциал.

Если первая производная по температуре позволяет вычислить изменение энтропии процесса, лежащего в основе работы элемента, то вторая производная – изменение теплоемкости. В соответствии со вторым началом термодинамики тепловой эффект процесса можно представить следующим образом:

$$\delta Q = T d\Delta S. \quad (3.195)$$

Основываясь на определении теплоемкости, можно выразить изменение теплоемкости в ходе реакции следующим уравнением:

$$\Delta c_p = \frac{\delta Q_{p(\text{реакции})}}{dT}. \quad (3.196)$$

Подставляя уравнение (3.195) в (3.196), получаем:

$$\Delta c_p = T \left(\frac{d\Delta S}{dT} \right)_p. \quad (3.197)$$

Продифференцировав по температуре уравнение (3.190), окончательно получим:

$$\Delta c_p = z_i F T \left(\frac{d^2 E}{dT^2} \right)_p. \quad (3.198)$$

Изменение энтальпии для потенциалобразующего процесса можно получить из соотношения Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.199)$$

следовательно:

$$\Delta H = z_i F \cdot \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right). \quad (3.200)$$

Здесь особое внимание необходимо уделить соотношению тепловых эффектов реакции и работающего равновесно гальванического элемента. Для этого вспомним, что тепловой эффект реакции, протекающей при постоянных T и p , есть не что иное, как изменение энтальпии реакции:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (3.201)$$

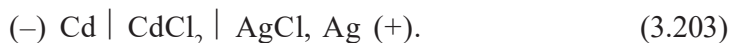
а при постоянных T и V это изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S. \quad (3.202)$$

Представленные соотношения являются замечательной иллюстрацией первого начала термодинамики: в случае, если реакция равновесно (с бесконечно малой скоростью) протекает в гальваническом элементе, общее изменение внутренней энергии расходуется на совершение электрической работы (слагаемые ΔG или ΔF) и теплоту ($T\Delta S$); если же никакая полезная работа не совершается (при протекании реакции в сосуде), то все изменение внутренней энергии эквивалентно тепловому эффекту. Из вышесказанного также следует, что равновесно работающий гальванический элемент может в процессе работы нагреваться или охлаждаться в зависимости от знака ($T\Delta S$). При $T\Delta S < 0$ теплота выделяется, т. е. элемент (если тепло не отводить) будет разогреваться, и наоборот.

3.6. Использование метода ЭДС для определения коэффициентов активности

Для определения коэффициентов активности какого-либо электролита методом ЭДС необходимо построить гальванический элемент на основе этого электролита, используя электроды первого и второго рода. Удобнее всего рассмотреть метод на конкретном примере: определим коэффициенты активности в растворе хлорида кадмия CdCl_2 . Схема гальванического элемента, ЭДС которого используется для расчета, следующая:



Потенциалы анода и катода соответственно будут равны:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}}, \quad (3.204)$$

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-} = \varphi_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2, \quad (3.205)$$

и выражение для ЭДС ячейки примет вид:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(4m_{\text{CdCl}_2}^3 \gamma_{\pm}^3) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(4m_{\text{CdCl}_2}^3) - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned} \quad (3.206)$$

Если значение E^0 известно, то рассчитать средний ионный коэффициент активности, используя уравнение (3.206), не представляет труда. В случае, если значение E^0 требует уточнения, поступают следующим образом. Уравнение (3.206) преобразуют, сгруппировав известные величины (определяемые в опыте) в левой стороне, а неизвестные – в правой:

$$Y = E + \frac{RT}{2F} \ln(4m_{\text{CdCl}_2}^3) = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}. \quad (3.207)$$

При $m \rightarrow 0$, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, а значит, функция $Y \rightarrow E^0$ (см. правую часть уравнения). Для разбавленных растворов экстраполяцию на нулевую концентрацию удобно проводить в координатах $Y = f(\sqrt{m})$, так как согласно предельному закону Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}, \quad (3.208)$$

где ионная сила I пропорциональна концентрации m , функция Y имеет прямолинейный характер.

3.7. Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала

Законы классической термодинамики, позволяя установить взаимосвязи между изменением химической (внутренней) энергии системы и электрической энергией, не могут описать механизмы и молекулярную природу протекающих процессов. Поэтому для более полного представления об электродных равновесиях наряду с термодинамическим подходом используют и молекулярно-кинетическую теорию.

3.7.1. Скачки потенциала в электрохимических системах

Скачки потенциала могут возникать на границе раздела любых двух фаз, хотя механизм возникновения этих скачков, в зависимости от природы контактирующих фаз, может быть различен. В принятой схеме электролитической системы (рис. 3.3) можно выделить несколько таких границ ($a-b$, $c-d$, $e-f$ и т. д.).

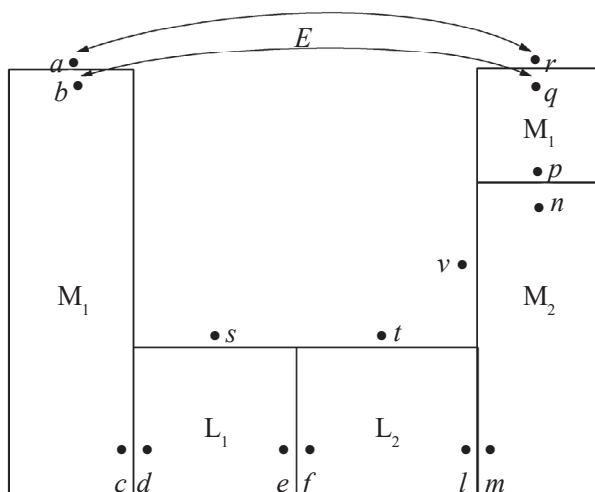


Рис. 3.3. Схема электрохимической цепи, иллюстрирующая скачки потенциалов на границах раздела фаз

Разность электрических потенциалов между двумя точками определяется той электрической работой, которую необходимо совершить, чтобы перенести элементарный электрический заряд из одной точки в другую. В случае, если точки лежат в пределах одной фазы, работа переноса будет только электрической, и разность потенциалов между точками можно определить или вычислить. В случае, если точки принадлежат двум разным фазам, перенос заряженной частицы будет связан с совершением как электрической, так и химической работы, так как химические потенциалы для этого

сорта частиц в разных фазах в общем случае различаются. В реальном процессе переноса заряженной частицы из одной фазы в другую химическая и электрическая работы совершаются одновременно, и потому можно определить лишь общий энергетический эффект, а не вклад каждой составляющей. Поэтому установить экспериментально разность потенциалов между двумя разными фазами не представляется возможным. Такая возможность существует, если точки, между которыми необходимо измерить разность электрических потенциалов, лежат в одной фазе. Именно поэтому все измерения ЭДС электрохимических систем производят с использованием «*правильно разомкнутых цепей*», на концах которых расположен металл одной природы, о чем упоминалось во введении. Поскольку пары точек $a-r$ и $b-q$ располагаются в одной фазе, то разность электрических потенциалов между ними может быть измерена экспериментально или рассчитана.

В целом вклад химической и электрической составляющих в общую энергию системы характеризуется величиной электрохимического потенциала (см. уравнение (3.5)). Однако необходимо прояснить вопрос: что же подразумевается под величиной ϕ ? Введем некоторые понятия, которыми принято оперировать в современной электрохимии.

Внутренний потенциал ($\hat{\phi}$) – потенциал, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь данной фазы.

Внешний потенциал (Ψ) – потенциал, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в точку, также находящуюся в вакууме, но в непосредственной близости от поверхности данной фазы. Под выражением «в непосредственной близости от поверхности» понимают обычно то минимальное расстояние, на котором перестают действовать так называемые *силы зеркального отображения* (некомпенсированные или ненасыщенные валентные силы поверхностных атомов или ионов); это расстояние должно во много раз превышать ближайшие межатомные расстояния в фазе и составляет примерно 10^{-4} см.

Поверхностный потенциал (χ) – потенциал, отвечающий работе переноса элементарного положительного заряда из глубины фазы в точку вакуума, расположенную в непосредственной близости от поверхности данной фазы.

Соотношение внутреннего, внешнего и поверхностного потенциалов схематически приведены на рис. 3.4.

Исходя из того, что перенос единичного положительного заряда в одном направлении эквивалентен переносу единичного отрицательного заряда

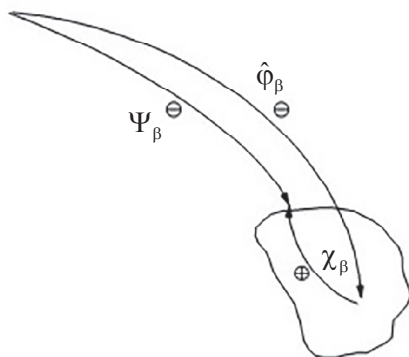


Рис. 3.4. Иллюстрация соотношения внутреннего, внешнего и поверхностного потенциалов

в противоположном направлении, значения всех описанных потенциалов для некоторой фазы β можно связать между собой следующим образом:

$$\hat{\Phi}_\beta = \Psi_\beta + \chi_\beta. \quad (3.209)$$

Поскольку электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i$ представляет собой суммарную энергию переноса i -той заряженной частицы из бесконечности в точку внутри фазы β , а химический потенциал μ_i — энергию взаимодействия i -той заряженной частицы внутри фазы β с частицами, ее образующими, то в общем случае в уравнении (3.5) величина электрического потенциала представляет собой не что иное, как внутренний потенциал $\hat{\Phi}$:

$$\tilde{\mu}_{i(\beta)} = \mu_{i(\beta)} + z_i F \hat{\Phi}_\beta = \mu_{i(\beta)} + z_i F \Psi_\beta + z_i F \chi_\beta. \quad (3.210)$$

Тогда скачок потенциала, возникающий между точками $c-d$, $l-m$, $n-p$ (см. рис. 3.3), является разностью внутренних потенциалов составляющих фаз, обозначается $\hat{\Phi}_{M_1 L_1}$, $\hat{\Phi}_{L_2 M_2}$ и $\hat{\Phi}_{M_2 M_1}$ соответственно и называется гальвани-потенциалом. Аналогично разность внешних потенциалов двух фаз (например, между точками $a-s$, $t-v$, $v-r$ на рис. 3.3) называют вольт-потенциалом и обозначают как $\Psi_{M_1 L_1}$, $\Psi_{L_2 M_2}$ и $\Psi_{M_2 M_1}$ соответственно. Скачки потенциалов между точками $a-b$ и $q-r$ представляют собой поверхностный потенциал между металлом M_1 и вакуумом. Если обозначить их соответственно через χ_{VM_1} и $\chi_{M_1 V}$, очевидным является следующее соотношение:

$$\chi_{VM_1} = -\chi_{M_1 V}. \quad (3.211)$$

Скачок потенциала между точками $e-f$ является гальвани-потенциалом между растворами L_1 и L_2 — $\hat{\Phi}_{L_1 L_2}$. Если растворы L_1 и L_2 образованы двумя различными по природе несмешивающимися жидкостями, то $\hat{\Phi}_{L_1 L_2}$ будет гальвани-потенциалом между этими фазами, или так называемым *жидкостным*

потенциалом. Если же эти растворы отличаются между собой только природой и/или концентрацией растворенных веществ, а не природой растворителя, то этот потенциал будет по природе *диффузионным потенциалом* $\Delta\phi_D$. Принимая во внимание все вышесказанное, ЭДС электрохимической системы как сумма всех скачков потенциалов (см. рис. 3.3) может быть представлена в следующем виде:

$$E = \chi_{VM_1} + \hat{\phi}_{M_1L_1} + \hat{\phi}_{L_1L_2} + \hat{\phi}_{L_2M_2} + \hat{\phi}_{M_2M_1} + \chi_{M_1V}, \quad (3.212)$$

или с учетом соотношения (3.211):

$$E = \hat{\phi}_{M_1L_1} + \hat{\phi}_{L_1L_2} + \hat{\phi}_{L_2M_2} + \hat{\phi}_{M_2M_1}. \quad (3.213)$$

Во многих электрохимических системах скачок $\hat{\phi}_{L_1L_2}$ или отсутствует, или может быть сведен к минимуму, т. е. он не является обязательной составляющей электрохимической системы и, следовательно, обязательным слагаемым ЭДС. Поэтому при описании ЭДС его зачастую опускают, записывая ее как сумму трех скачков потенциала (также принято считать, что изменение направления перехода соответствует изменению знака потенциала на противоположный):

$$E = \hat{\phi}_{M_2M_1} + \hat{\phi}_{L_2M_2} - \hat{\phi}_{L_1M_1}. \quad (3.214)$$

Условный электродный потенциал, являясь по сути ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного и исследуемого электродов, также представляет собой сумму трех гальвани-потенциалов:

$$\phi_{M^{z+}/M} = \hat{\phi}_{MPt(H_2)} + \hat{\phi}_{L_2M} - \hat{\phi}_{L_1Pt(H_2)}. \quad (3.215)$$

Записав соответствующие уравнению (3.215) выражения для потенциалов металлов M_1 и M_2 и вычислив ЭДС как разность потенциалов катода и анода, можно получить выражение, соответствующее уравнению (3.214). То есть полученные соотношения не противоречат рассмотренным ранее способам вычисления ЭДС электрохимических цепей.

Как уже говорилось ранее, гальвани-потенциал, отвечающий разности потенциалов точек, находящихся в разных фазах, не поддается определению. Для равновесных электрохимических систем эту неопределенность можно преодолеть, полагая, что в обратимых процессах общее изменение энергии системы зависит не от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния системы. В рассматриваемой электрохимической системе (см. рис. 3.3) поменяем непосредственный контакт фаз на контакт их через вакуум (рис. 3.5).

Для упрощения примера, помня о сделанных ранее замечаниях, о необязательности существования границы «раствор 1 – раствор 2», рассмотрим

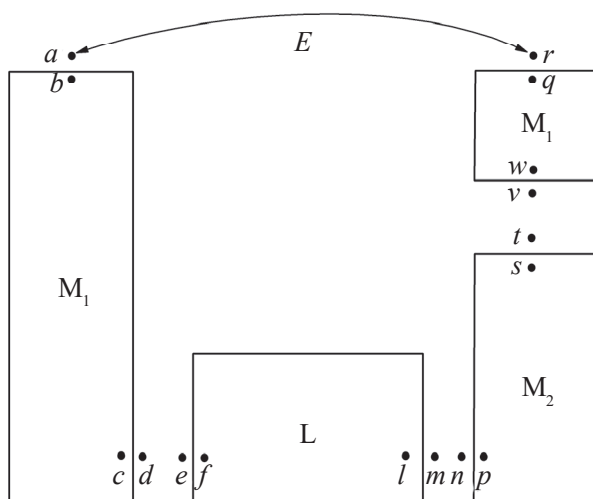


Рис. 3.5. Схема электрохимической цепи, в которой непосредственный контакт между ее составляющими заменен контактом через вакуум

систему с одним электролитом. Суммируя все скачки потенциалов, получим ЭДС рассматриваемой электрохимической системы:

$$E = \chi_{VM_1} + \chi_{M_1V} + \Psi_{M_1L} + \chi_{VL} + \chi_{LV} + \Psi_{LM_2} + \chi_{VM_2} + \chi_{M_2V} + \Psi_{M_2M_1} + \chi_{VM_1} + \chi_{M_1V}. \quad (3.216)$$

Учитывая соотношения типа (3.211), уравнение (3.216) можно упростить:

$$E = \Psi_{M_2M_1} + \Psi_{LM_2} + \Psi_{M_1L}. \quad (3.217)$$

Таким образом, ЭДС электрохимической системы, или условный электродный потенциал, является сложной величиной, которую можно представить как сумму трех гальвани-потенциалов или трех вольта-потенциалов.

Уравнения (3.214) и (3.217) объединяют в себе две взаимоисключающих теории о природе электрического потенциала – так называемые *физическую* и *химическую* теории. Согласно первой, сформулированной Вольта еще в начале XIX в., скачок потенциала возникает при контакте разнородных металлов, а на границе «металл – раствор» он равен нулю. Именно так объяснялось возникновение ЭДС в элементе Вольта (*вольтов столб*), составленном из цинковых и медных пластин, между которыми помещалась ткань, пропитанная раствором кислоты (рис. 3.6). По мнению Вольта, в случае отсутствия электролита скачки потенциалов «цинк – медь» и «медь – цинк» компенсировали друг друга, и суммарная ЭДС равнялась нулю:

$$E = \Psi_{ZnCu} + \Psi_{CuZn} = 0. \quad (3.218)$$

При помещении электролита между цинковой и медной пластинами скачок потенциала между ними обнулялся, и общая ЭДС определялась скачком потенциала на границе «медь – цинк»:

$$E = \Psi_{\text{ZnCu}} + \Psi_{\text{CuL}} + \Psi_{\text{LZn}} = \Psi_{\text{ZnCu}}, \quad (3.219)$$

так как

$$\Psi_{\text{CuL}} = 0 \text{ и } \Psi_{\text{LZn}} = 0. \quad (3.220)$$

Эта теория сразу же породила множество вопросов, в частности, она не могла объяснить зависимость ЭДС от концентрации раствора и, главное, противоречила закону сохранения энергии, постулируя получение энергии только из существования неизменного скачка потенциала на границе «металл – металл».

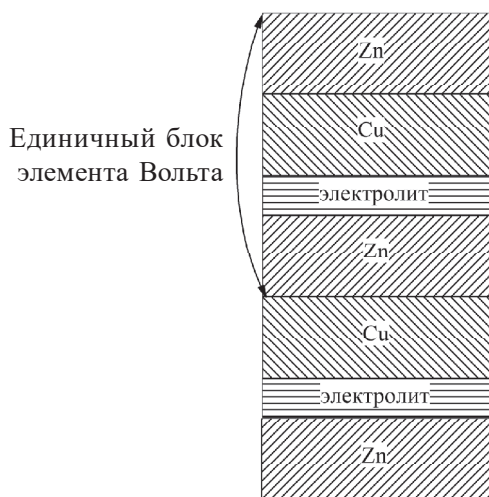


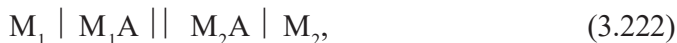
Рис. 3.6. Схематическое изображение гальванического элемента Вольта

Основы химической теории были также заложены в начале XIX в. Риттером и получили наиболее полное развитие в работах В. Нернста и В. Оствальда. Согласно этой теории, источником электрической энергии являются химические реакции, протекающие на границе раздела «электрод – электролит». Теория позволила получить количественные выражения для расчета ЭДС, ее зависимости от концентрации электролита и взаимосвязи ЭДС с термодинамикой химических превращений. Однако в химической теории предполагалось, что ЭДС электрохимической системы складывается только из двух скачков потенциала, возникающих на границах «электрод – электролит»:

$$E = \hat{\phi}_{\text{L}_2\text{M}_2} - \hat{\phi}_{\text{L}_1\text{M}_1}. \quad (3.221)$$

Из уравнения (3.221) видно, что ЭДС зависит от концентрации растворов электролитов.

Скачок потенциала на границе соприкосновения двух металлов по этой теории равен нулю, что не соответствует действительности. Если в электрохимической системе, состоящей из двух электродов первого рода:



путем подбора составов и концентраций электролитов добиться того, что скачки потенциалов $\hat{\phi}_{L_2M_2}$ и $\hat{\phi}_{L_1M_1}$ будут равны нулю (это практически достижимые условия, называемые *потенциалом нулевого заряда*, на которых подробнее остановимся несколько позже), то суммарная ЭДС вопреки химической теории не будет равна нулю, а будет равна:

$$E = \Psi_{M_2M_1}. \quad (3.223)$$

Оценку контактной разности потенциалов можно произвести следующим образом. Преобразуем уравнение (3.210) к виду

$$\tilde{\mu}_{i(\beta)} - z_i F \Psi_{\beta} = \mu_{i(\beta)} + z_i F \chi_{\beta} = \alpha. \quad (3.224)$$

Поскольку электрохимический потенциал и внешний потенциал поддаются экспериментальному определению, левую сторону равенства (3.224) называют *реальным потенциалом* (α). Обратное преобразование уравнения (3.224) приводит к выражению электрохимического потенциала через реальный потенциал:

$$\tilde{\mu}_{i(\beta)} = \alpha + z_i F \Psi_{\beta}. \quad (3.225)$$

В случае, если рассматриваемой системой является металл, а переносимой заряженной частицей – электрон, разность между общей энергией переноса электрона из бесконечности в вакууме внутрь системы и энергией переноса его из бесконечности в вакууме в точку непосредственной близости к поверхности (см. уравнение (3.224)) будет равна по величине и обратна по знаку работе выхода электрона:

$$\alpha = -\omega_e. \quad (3.226)$$

Условиям электрохимического равновесия соответствует равенство электрохимических потенциалов электронов в сосуществующих фазах M_1 и M_2 , с использованием уравнений (3.225) и (3.226) получаем:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{e(M_1)} - \tilde{\mu}_{e(M_2)} &= \alpha_{e(M_1)} - \alpha_{e(M_2)} + F(\Psi_{M_1} - \Psi_{M_2}) = \\ &= \omega_{e(M_2)} - \omega_{e(M_1)} + F\Psi_{M_2M_1} = 0. \end{aligned} \quad (3.227)$$

Решив получившееся уравнение относительно значения контактной разности потенциалов (вольта-потенциала $\Psi_{M_2M_1}$), получим:

$$\Psi_{M_2M_1} = \frac{\omega_{e(M_1)} - \omega_{e(M_2)}}{F}. \quad (3.228)$$

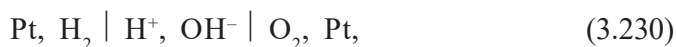
Значения работы выхода электрона для многих металлов даются в справочниках (см., например: Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. К. П. Мищенко. Л. : Химия, 1974), эти данные определены экспериментально, например, по измерениям термоэлектрического тока и температуры по уравнению Ричардсона:

$$i = AT^2 e^{\frac{\omega_e}{kT}}, \quad (3.229)$$

где A – постоянная Ричардсона. Чем меньше работа выхода электрона, тем проще ему выйти за границу раздела фаз. При соприкосновении двух разнородных металлов электроны будут частично переходить от металла с меньшей работой выхода к металлу с большей работой выхода. Возникший при этом скачок потенциала будет препятствовать дальнейшему переходу электронов из первого металла во второй. В результате установится электрохимическое равновесие, характеризующееся скачком потенциала $\Psi_{M_2M_1}$ в соответствии с уравнением (3.228).

Например, оценка контактной разности потенциалов в элементе Даниэля–Якоби для пары «цинк – медь» (Ψ_{CuZn}) составляет 0.3 В. С учетом того, что значение стандартной ЭДС элемента Даниэля–Якоби $E^0 = 1.1$ В, вольта-потенциал вносит существенный вклад ($\sim 27\%$) в общее значение ЭДС.

Следует отметить, что имеются электрохимические системы, в которых нет контакта между двумя разными металлами, например, цепь, составленная из двух газовых электродов:



или из двух окислительно-восстановительных электродов:



Как следствие, вольта-потенциал $\Psi_{M_2M_1}$ не входит в общее выражение для вычисления ЭДС таких элементов, и расчет ведется фактически по уравнению (3.221), вытекающему из химической теории. Наличие контактного потенциала, таким образом, нельзя считать обязательной составляющей ЭДС, он отсутствует в элементах, в которых оба электрода сделаны из металла одной природы.

3.7.2. Природа скачка потенциала на границе раздела фаз

Существует несколько возможных механизмов возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Один из них – это обмен заряженными частицами. Рассмотрим его на примере металла М, опущенного в раствор собственной соли. Перед погружением металла в раствор и брусок металла, и раствор являются электронейтральными. В общем случае химический потенциал ионов M^{z+} в растворе не равен химическому потенциалу их в металле. Поэтому при соприкосновении этих фаз начинается процесс переноса ионов M^{z+} из фазы, где $\mu_{M^{z+}}$ больше, в фазу, где он меньше. Соответственно первая из фаз начинает заряжаться отрицательно, а вторая – положительно. Возникающее разделение заряда препятствует такому переносу, замедляя его скорость и интенсифицируя обратный процесс. Наконец устанавливается состояние электрохимического равновесия, когда скорость прямого процесса выравнивается со скоростью обратного. Эта ситуация описывается уравнением, аналогичным (3.12):

$$\Delta\mu_{M^{z+}} = -zF\hat{\phi}_{ML}. \quad (3.232)$$

Это означает, что химические потенциалы ионов M^{z+} в сосуществующих фазах различаются, но эта разность компенсируется скачком электрического потенциала, действующим в противоположном направлении.

Одной из разновидностей такого обмена является возникновение *контактной разности потенциалов* на границе раздела двух металлов (здесь электроны участвуют в процессе обмена), о которой говорилось в п. 3.7.1.

Другой причиной возникновения скачка потенциала может быть *специфическая адсорбция ионов* определенного сорта на поверхности раздела фаз (чаще всего ионы находятся в жидкой фазе, адсорбируясь на твердой поверхности). Установлено, что большей способностью к преимущественной адсорбции обладают анионы.

Третья возможная причина возникновения скачка потенциала связана с *преимущественной ориентацией полярных молекул* на границе раздела в определенном направлении. Величина возникающего таким образом скачка потенциала определяется дипольным моментом соответствующих молекул, их количеством и степенью ориентации. Полярными частицами, способными ориентироваться на границе раздела, могут быть молекулы как растворителя, так и растворенного вещества, способного адсорбироваться на границе раздела. В этом смысле второй и третий механизмы практически совпадают. По мере увеличения концентрации таких поверхностно-активных веществ будет наблюдаться и увеличение скачка потенциала до некоторого предела, соответствующего насыщению поверхностного слоя.

На практике возникновение скачка потенциала между двумя фазами может происходить либо преимущественно по одному из перечисленных механизмов, либо одновременно по нескольким (всем) из них. Таким образом, в общем случае гальвани-потенциал, возникающий на границе раздела фаз, является суммой нескольких составляющих:

$$\hat{\phi}_{\alpha\beta} = \phi_{exch} + \phi_s + \phi_{dip}, \quad (3.233)$$

где ϕ_{exch} – скачок потенциала, обусловленный обменом; ϕ_s – скачок потенциала, обусловленный специфической адсорбцией; ϕ_{dip} – скачок потенциала, обусловленный ориентацией молекул.

3.7.3. Двойной электрический слой на границе раздела «электрод – электролит»

Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз неизбежно должно сформировать некоторое особенное распределение заряженных частиц вблизи границы раздела. Такое специфическое распределение получило название «двойной электрический слой». Следует отметить, что строение двойного электрического слоя не влияет на величину электродного потенциала, который определяется изменением энергии соответствующего процесса, протекающего на электроде (см. уравнение (3.12)). В то же время строение двойного электрического слоя оказывает существенное влияние на кинетику электродных реакций. Однако рассматривая вопрос о механизмах образования скачков потенциала на границе раздела фаз, следует хотя бы вкратце остановиться на существовавших теориях строения двойного электрического слоя.

Модельные представления о строении двойного электрического слоя развивались в течение длительного времени. В 1853 г. *Гельмгольцем* была предложена первая количественная теория, в которой двойной электрический слой представлялся в виде плоского конденсатора. Одной из обкладок служит заряженная поверхность электрода, другая – представляет собой воображаемую плоскость, проходящую через центры ионов с противоположным зарядом, электростатически взаимодействующих с поверхностью электрода. Толщина такого двойного слоя будет соответствовать радиусу находящихся у поверхности ионов. Известно, что в плоском конденсаторе плотность заряда будет прямо пропорциональна скачку потенциала между обкладками, изменяющемуся линейно:

$$q = C\hat{\phi}_{LM} = \frac{D}{4\pi l}\hat{\phi}_{LM}, \quad (3.234)$$

здесь C – емкость двойного электрического слоя; D – диэлектрическая постоянная среды, заполняющей пространство между обкладками конденса-

тора; l – расстояние между обкладками. Схематическое представление о структуре такого двойного слоя и изменение потенциала с расстоянием от поверхности изображены на рис. 3.7.

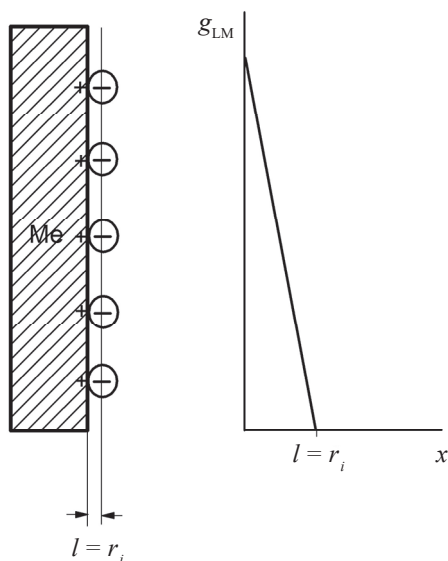


Рис. 3.7. Строение двойного электрического слоя и зависимость изменения потенциала от расстояния от поверхности электрода в соответствии с моделью Гельмгольца

Уравнение (3.234) хорошо согласуется с экспериментальными результатами для концентрированных растворов, однако теория Гельмгольца плохо применима для описания электрокинетических явлений (электрофорез и электроосмос) и влияния ионной силы. Альтернативой явилась *теория диффузного строения* двойного электрического слоя Гуи (1910) и Чапмена (1913). В ней помимо электростатических учтены силы теплового молекулярного движения, приводящие к разупорядочению. В результате ионы не плотно прилегают к поверхности электрода, а распределяются вблизи нее диффузионно – с убывающей по мере удаления плотностью заряда. При таком строении двойного слоя для расчетов уже нельзя воспользоваться формулой плоского конденсатора. Для расчета плотности заряда как функции потенциала предложено рассматривать ионы как материальные точки, а распределение заряда вблизи поверхности – в соответствии с законом Больцмана (рис. 3.8). При этом работы Гуи и Чапмена были опубликованы раньше теории Дебая – Хюккеля и послужили одной из предпосылок создания этой теории.

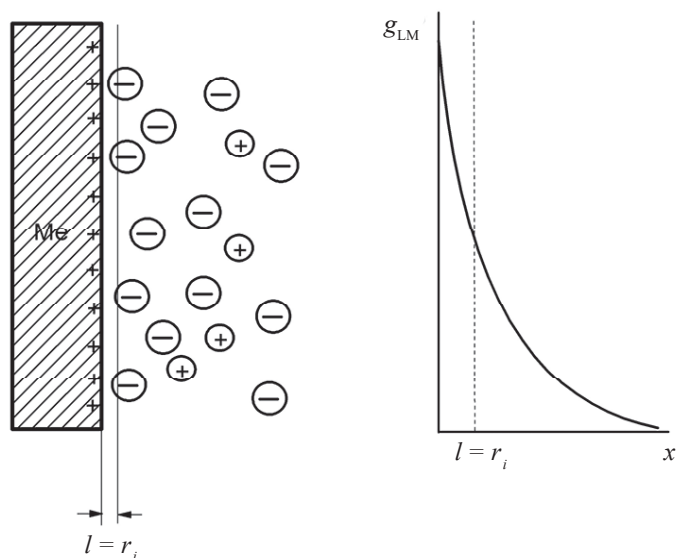


Рис. 3.8. Строение двойного электрического слоя и зависимость изменения потенциала от расстояния от поверхности электрода в соответствии с моделью Гуи – Чапмена

Результаты диффузной теории двойного электрического слоя гораздо лучше позволили описать так называемые электрокинетические явления, влияние концентрации и температуры. Однако при расчетах емкости предпочтение отдавалось теории Гельмгольца. Наилучшую сходимость теория Гуи–Чапмена показывала в тех случаях, когда теорию Гельмгольца нельзя было применить, и наоборот. Таким образом, напрашивается вывод, что строение двойного электрического слоя можно описать моделью, сочетающей в себе обе теории. Именно такое описание было предложено *Штерном* (1924). В его *адсорбционной теории* предполагалось, что двойной электрический слой состоит из двух частей – плотной (гельмгольцевской) части и диффузной части, ионов, распределенных по некоторому закону вблизи поверхности электрода (рис. 3.9).

Таким образом, скачок потенциала на границе «электрод – электролит» можно разбить на две составляющие – скачок потенциала в плотной части (обозначаемый как Ψ -потенциал) и скачок потенциала в диффузной части двойного слоя (ξ -потенциал). Кроме того, в теории Штерна рассматривалась возможность удержания ионов в плотной части двойного слоя не только за счет электростатических взаимодействий, но и за счет сил специфической адсорбции, т. е. сил некулоновской природы. Поэтому при варьировании состава раствора, при неизменном значении потенциала, строение двойного электрического слоя может существенным образом изменяться. Так, в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы, число последних в плот-

ном слое может даже превышать эквивалентно необходимое с точки зрения зарядовой компенсации, что приводит к так называемой перезарядке двойного слоя (рис. 3.10).

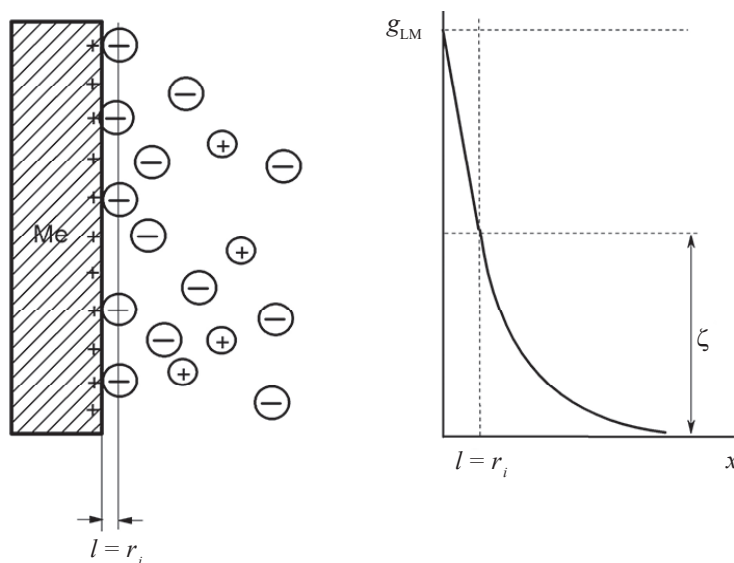


Рис. 3.9. Строение двойного электрического слоя и зависимость изменения потенциала от расстояния от поверхности электрода в соответствии с моделью Штерна

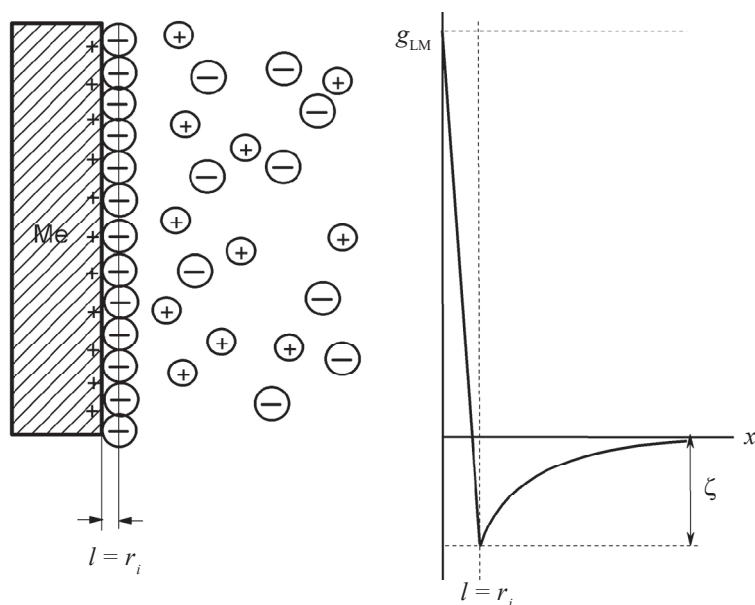


Рис. 3.10. Строение двойного электрического слоя и зависимость изменения потенциала от расстояния от поверхности электрода в случае специфической адсорбции ионов

Таким образом, скачок потенциала на границе раздела «электрод – электролит» определяемый природой и концентрацией потенциалобразующих ионов, может быть реализован по-разному в зависимости от состава электролита. И хотя различие в строении двойного слоя не оказывает влияния на величину равновесного потенциала, оно становится принципиальным при рассмотрении электрохимических процессов и их скоростей при нарушении равновесия – протекании электрического тока через электрод.

3.8. Примеры использования гальванических элементов для получения энергии

3.8.1. Электрохимические источники тока

Электрохимическими источниками тока называют устройства, позволяющие преобразовывать энергию химического превращения непосредственно в электрическую энергию. Иными словами, теоретически любой из гальванических элементов мог бы быть использован для этих целей. Однако существует ряд требований, определяющих «конкурентоспособность» реальных технических устройств:

1. Возможно большее значение величины ЭДС.
2. Возможно меньшие значения поляризации (перенапряжения) электродов при работе элемента и, следовательно, понижения рабочего напряжения при прохождении электрического тока в цепи в процессе работы элемента.
3. Большая удельная емкость элемента, т. е. большое значение общего количества электричества, которое может выдать элемент при работе на единицу его массы и объема.
4. Максимально возможная удельная мощность, т. е. максимально возможное количество энергии, отдаваемое элементом (в расчете на его единичную массу и/или объем) за единицу времени.
5. Низкий саморазряд элемента, под которым подразумевают самопроизвольное уменьшение емкости ячейки при разомкнутой внешней цепи. Причиной саморазряда могут являться побочные процессы, приводящие к расходованию составляющих электродов. Этим процессам могут способствовать неконтролируемые примеси, которые вызывают возникновение локальных элементов.
6. Стоимость используемого гальванического элемента. Для удобства сравнения она часто рассчитывается на единицу производимого количества электричества.

Применяемые на практике электрохимические источники тока условно подразделяют на три группы: *первичные* источники тока (одноразовые батарейки), *вторичные* источники тока (аккумуляторы) и *электрохимические генераторы*.

3.8.2. Первичные источники тока

Начало промышленного производства первичных химических источников тока (так называемых *сухих элементов*) было заложено в 1865 г. французом *Ж. Л. Лекланше*, предложившим марганцево-цинковый элемент с соевым электролитом. Схема такого элемента была дана в п. 3.3.2 (см. уравнение (3.127)), а лежащая в основе химическая реакция представлена уравнением (3.128). В 1880 г. *Ф. Лаландом* был создан марганцево-цинковый элемент с загущенным электролитом. Впоследствии этот элемент был значительно улучшен. Существенное улучшение характеристик было получено при применении электролитического диоксида марганца на катоде и хлорида цинка в электролите. До 1940 г. марганцево-цинковый солевой элемент был практически единственным используемым первичным химическим источником тока. Несмотря на появление в дальнейшем других первичных источников тока с более высокими характеристиками, марганцево-цинковый солевой элемент используется в очень широких масштабах, в значительной мере благодаря его относительно невысокой цене. Конструкция такого элемента изображена на рис. 3.11.

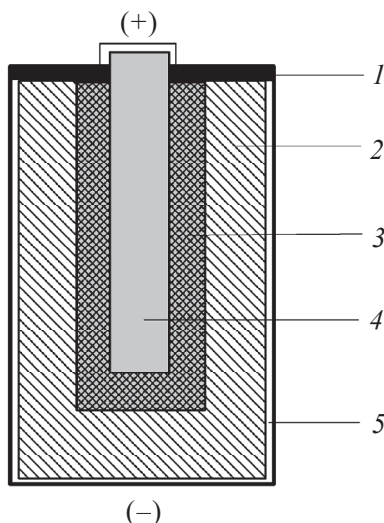


Рис. 3.11. Конструкция марганцево-цинкового солевого гальванического элемента:

- 1 – непроводящая изолирующая крышка; 2 – электролит (смесь хлорида цинка и хлорида аммония); 3 – диоксид марганца; 4 – графитовый стержень; 5 – цинковый стаканчик, служащий анодом

В сухих элементах по оси батарейки расположен угольный стержень токосъемника катода. Сам катод – это система, в которую входят диоксид марганца, уголь электрода и электролит. Цинковый стаканчик служит анодом и образует металлический корпус элемента. Электролит также представляет собой смесь, в которую входят нашатырь и хлорид цинка.

В так называемых хлорно-цинковых элементах электролит почти на 100 % представляет собой хлорид цинка. Потенциалобразующая реакция в таком элементе записывается следующим образом:



Различие в номинальном напряжении в описанных элементах минимально: 1.55 В и 1.6 В соответственно.

Несмотря на то, что хлорно-цинковые элементы имеют большую емкость по сравнению с элементами Лекланше, это преимущество пропадает при малой нагрузке. Поэтому на них часто пишут «heavy-duty», т. е. элементы с повышенной мощностью. Эффективность всех сухих элементов сильно падает при увеличении нагрузки.

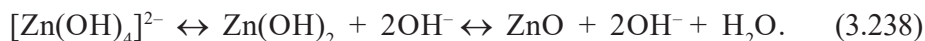
Получившие распространение так называемые щелочные батарейки – это, по сути, все те же цинково-марганцевые элементы, появившиеся в XIX в. Единственное отличие заключается в специально подобранной смеси электролита, позволяющей добиться заметного увеличения емкости и срока хранения таких батареек. В простейшем случае электролитом является гелеобразный раствор KOH или KOH в матрице. Схема такого элемента может быть представлена следующим образом:



Первичная реакция на аноде может быть записана как



При насыщении раствора цинкатами устанавливается равновесие:



Поэтому суммарную потенциалобразующую реакцию записывают разными способами:



Если химический состав у щелочных батареек мало отличается от используемого в элементе Лекланше, то в конструкции различия существенны. Внешний корпус у них не является анодом, это просто защитная оболочка.

ка. Анод представляет собой желеобразную смесь цинкового порошка в перемешку с электролитом (который, в свою очередь, является водным раствором гидроксида калия). Для уменьшения скорости коррозии цинк может быть легирован небольшими добавками свинца, индия, висмута и алюминия. Скорость коррозии цинка существенно возрастает при увеличении содержания в нем железа, поэтому очень важно снижать долю железа до минимального уровня. Средний диаметр частиц цинка находится в пределах 155–255 мкм, удельная поверхность составляет около 0.02 м²/г. Катод, смесь угля и диоксида марганца, окружает анод и электролит. Он отделяется слоем нетканого материала, таким, например, как полиэстер.

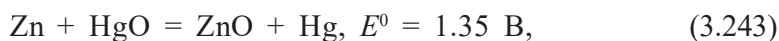
В зависимости от области применения щелочные батарейки могут прослужить в 4–5 раз дольше, чем обычные угольно-цинковые. Особенно заметна эта разница при таком режиме использования, когда короткие периоды высокой нагрузки перемежаются длительными периодами бездействия.

Следует отметить, что щелочные батарейки не являются перезаряжаемыми, потому что химические процессы, на которых они основаны, необратимы. Если такую батарейку поставить в зарядное устройство, то она будет вести себя не как аккумулятор, а скорее как резистор – начнет нагреваться, что в итоге может привести к взрыву.

Другим наиболее часто используемым в практике химическим источником тока является ртутно-цинковый элемент:



в котором суммарная токообразующая реакция представлена уравнением



и серебряно-цинковый элемент:



Ртутно-цинковые батареи характеризуются стабильным напряжением, высокой удельной объемной энергией, хорошей временной стабильностью и устойчивостью к внешним механическим воздействиям, поэтому они до недавнего времени широко применялись в различных портативных приборах и устройствах. Однако из-за высокой токсичности ртути, ее высокой стоимости и заметного снижения характеристик при низких температурах они были вытеснены из большинства областей применения литиевыми источниками.

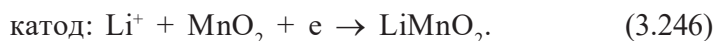
Серебряно-цинковые элементы выпускаются в дисковой (пуговичной или монетной) форме. Они имеют высокую удельную массовую и объемную энергию, практически постоянное разрядное напряжение (1.45–1.55 В при 20 °С), относительно небольшую скорость саморазряда. Поэтому сфера

их применения – электронные часы, калькуляторы, слуховые аппараты и другие малогабаритные приборы, требующие небольших по размерам источников тока большой емкости с постоянным напряжением и длительным сроком службы. К недостаткам следует отнести сравнительную дороговизну. В настоящее время промышленный выпуск такого типа батарей в России прекращен, однако в других странах они продолжают выпускаться. После отказа от водных электролитов были разработаны источники тока с более высокими энергетическими характеристиками и расширенным диапазоном эксплуатационных возможностей. Самые большие успехи были достигнуты при применении литиевых элементов с органическим и твердым электролитом.

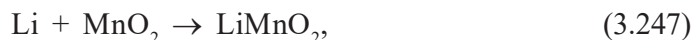
Первые работы по применению лития в качестве анодного материала в источниках тока появились в начале XX в., но реальное развитие они получили в 60-х гг. Изучались источники тока с твердофазными (MnO_2 , CuO , I_2 , CFx , FeS_2 и др.) и жидкофазными (SO_2 и SOCl_2) катодными материалами.

Основные электрохимические системы литиевых элементов

Источники тока на базе системы литий/диоксид марганца (Li/MnO_2). Элементы Li/MnO_2 с твердым катодом из диоксида марганца появились на рынке первичных литиевых источников тока одними из первых. Электролитом является перхлорат лития в смешанном органическом растворителе. Такие электродные реакции записываются следующим образом:



Суммарная реакция для этой системы записывается в виде:

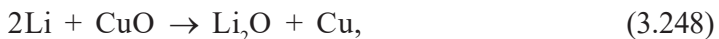


т. е. литий взаимодействует с диоксидом марганца с образованием сложного оксида манганита лития.

Напряжение разомкнутой цепи элемента Li/MnO_2 составляет 3.5 В, номинальное напряжение – 3 В, хотя первоначальное напряжение при подключении нагрузки может быть и немного выше. Конечное напряжение – 2В. Рабочий диапазон температур, как правило, от -20 до $+55$ °С. Срок хранения – до 10 лет при саморазряде порядка 1 % в год (и не более 2–2.5 %).

Источники тока на основе системы литий/оксид меди (Li/CuO). Катодом служит хорошо спрессованная масса оксида меди, смешанного с углеродом (в виде сажи или графита). Электролит тот же, что и в Li/MnO_2 элементе. Элементы Li/CuO имеют рабочее напряжение, сопоставимое с напряжением щелочных марганцево-цинковых элементов. Но в них удалось достигнуть в 3 раза большей удельной энергии.

В процессе работы элемента происходит реакция



при этом разрядный процесс протекает в несколько этапов:



Напряжение разомкнутой цепи элемента – 2.5 В, рабочее напряжение – 1.2–1.5 В в зависимости от тока разряда. Элемент Li/CuO работоспособен в интервале температур от –10 до +70 °С. Срок хранения элементов при 20 °С – до 10 лет. Элементы широкого распространения не получили.

Источники тока на базе системы литий/йод (Li/I₂). Элементы системы Li/I₂ отличаются от прочих литиевых элементов тем, что они не содержат жидкого электролита и не требуют применения специального сепаратора.

Работа источника тока Li/I₂ основана на реакции



При прямом контакте йодсодержащего катода и лития в результате прямой химической реакции образуется твердый йодид лития LiI, который является электролитом и в то же время играет роль сепаратора, разделяющего два активных материала.

Напряжение разомкнутой цепи элемента – 2.8 В. Напряжение определяется сопротивлением слоя йодида лития, который по мере разряда постепенно накапливается в межэлектродном пространстве и вызывает линейное снижение напряжения до 2.2–2.4 В. Когда весь запас йода закончится, напряжение резко падает.

Элементы обеспечивают сохранность в течение 10–15 лет при саморазряде около 10 % за весь срок службы. Саморазряд определяется реакцией лития и йода, который диффундирует через слой йодида лития. Потери на саморазряд зависят от толщины слоя LiI и поэтому в наибольшей степени имеют место на начальной фазе работы: все потери на саморазряд проявляются при разряде не более чем на 25–30 %.

При работе элементов Li/I₂ не образуется газов. Общий объем их постоянен в течение всего периода работы. Они переносят значительные нарушения условий эксплуатации без каких-либо последствий. Специфичный механизм работы элемента и его характеристики делают его пригодным для выполнения задач, требующих повышенной надежности. Источники тока с емкостью порядка нескольких ампер-часов применяются в медицинских устройствах, прежде всего в имплантируемых кардиостимуляторах. Они работоспособны в интервале температур от –10 до +60 °С.

Источники тока на основе системы литий/полифторуглерод. Элементы этой группы являются одними из первых коммерциализированных.

Эти элементы дороже, чем элементы Li/MnO_2 , однако они сохраняют работоспособность при более высокой температуре и поэтому находят применение в первую очередь в устройствах, нагреваемых в течение работы. Активным веществом катода является полимер фторированного углерода с общей формулой $(\text{CF}_x)_n$. Индекс x обычно близок к единице, хотя известны фторуглеродные композиции с x от 0.25 до 1.35. Фторированный углерод получают прямым взаимодействием фтора с углеродом при температурах 300–600 °C.

В качестве электролита чаще всего используют раствор тетрафторбората лития в γ -бутиролактоне или раствор перхлората лития в смеси пропиленкарбоната с диметоксизтаном, а также растворы гексафторарсената лития в диметилсульфоксиде.

Токообразующая реакция имеет вид:



В процессе разряда превращения, совершающиеся во фторированном углероде, приводят к росту электропроводности положительного электрода, и условия разряда улучшаются.

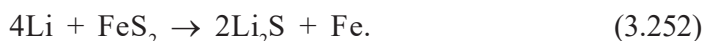
Напряжение разомкнутой цепи элемента составляет 3.2–3.3 В. Рабочее напряжение постоянно на протяжении почти всего разряда в широком интервале температур (от –40 до +85 °C). Элементы теряют не более 20 % начальной емкости при хранении более 10 лет.

Литий-фторуглеродные элементы в настоящее время применяются главным образом в качестве источников питания портативной электронной аппаратуры, особенно такой, которая разогревается в ходе работы. Но при температуре ниже 0 °C и средних и больших токах разряда эти элементы уступают более дешевым элементам системы Li/MnO_2 .

Элементы Li/CF_x обеспечивают гораздо более высокую мощность, чем элементы системы Li/I_2 , и поэтому успешно используются для их замены в кардиостимуляторах нового поколения, а также в имплантируемых дефибрилляторах.

Источники тока на базе системы литий/дисульфид железа (Li/FeS_2). В последнее время, несмотря на высокую стоимость, востребованными оказались элементы системы Li/FeS_2 , что определено рядом неоспоримых достоинств.

Реакция, протекающая при их разряде, имеет вид:



Удельная энергия этих элементов достигает 300 Вт·ч/кг и 600 Вт·ч/л, сохранность – 15 лет и более. Они работоспособны при температуре –40 °C, что могут обеспечить только литиевые элементы с жидкофазными катодами.

Li/FeS₂ элементы имеют лучшие характеристики, в особенности при большой потребляемой мощности.

Источники тока на основе системы литий/диоксид серы (Li/SO₂). Литиевые элементы системы литий/диоксид серы с жидкофазным катодным материалом хорошо исследованы и широко распространены. В качестве катода в элементах применяется смесь сажи с графитом и связующими добавками, которая наносится на металлическую основу. Электролит элемента состоит из растворенного в органическом растворителе диоксида серы SO₂ (70–75 % по объему) с добавками для обеспечения необходимой электропроводности.

Электрохимическая реакция, которая протекает в элементе при подключении нагрузки, имеет вид:



Напряжение разомкнутой цепи элементов Li/SO₂ – 3 В. Элементы этой системы обладают большой удельной мощностью и работоспособны в диапазоне температур от –60 до +70 °С. Разрядное напряжение составляет 2.6–2.9 В в зависимости от плотности тока.

К недостаткам Li/SO₂ элементов относятся большое внутреннее давление и опасность сильного нагрева при коротких замыканиях. Для предотвращения нежелательных эффектов в корпусе устанавливают специальный предохранитель, который срабатывает при 100 °С и обеспечивает сбрасывание излишнего давления газа. Из-за повышенного давления элементы производятся чаще всего в цилиндрической конструкции, бобинной и рулонной. В первом случае литиевый анод запрессовывается по периферии, а прессованный угольный катод располагается в центре. При рулонной сборке пакета электродов обеспечиваются более высокие энергетические характеристики. Срок хранения батареек Li/SO₂ – до 10 лет. Саморазряд происходит за счет реакции лития с электролитом, скорость его не превышает 1–2 % в год при 20 °С.

Источники тока на базе системы литий/тионилхлорид (Li/SOCl₂). Элементы системы Li/SOCl₂ с жидкофазным катодом обладают наилучшими удельными характеристиками среди литиевых первичных источников тока.

Реакция, протекающая при разряде, имеет вид:



Так как основная часть SO₂ растворяется в электролите, большого избыточного давления в элементе не появляется.

Напряжение разомкнутой цепи элемента – 3.67 В, рабочее напряжение – 3.3–3.5 В в зависимости от тока разряда. Элементы работоспособны в интервале температур от –60 до +85 °С, некоторые – до +130 °С. Конструкция

элементов Li/SOCl_2 подобна конструкции элементов Li/SO_2 , но тионилхлорид значительно агрессивнее других электролитов, вследствие этого обеспечение их пожаро- и взрывобезопасности потребовало больших усилий от разработчиков и технологов. При низкой температуре (порядка -50°C) элементы имеют емкость в несколько раз меньше номинальной. Если после этого они переносятся в теплое помещение, разряд продолжается и может иметь место существенный их разогрев за счет разложения промежуточных продуктов реакции, вплоть до взрыва. Для увеличения безопасности эксплуатации литиевые элементы могут быть снабжены аварийными клапанами для сброса газа, плавкими предохранителями, тепловыми выключателями. Срок хранения этих элементов – до 10 лет, при саморазряде 1.5–2 % в год и при температуре 20°C .

3.8.3. Вторичные источники тока (аккумуляторы)

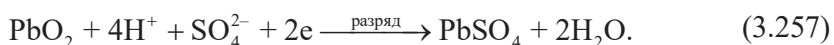
Аккумуляторами называют источники тока многократного использования, которые после разрядки могут быть регенерированы путем наложения внешнего электрического поля. Очевидно, что в основе такого элемента должна лежать обратимая электрохимическая реакция, самопроизвольно протекающая в одном направлении при работе элемента (разряде) и в обратном направлении под воздействием энергии внешнего источника при пропускании электрического тока.

Классическим примером наиболее распространенного в практическом использовании аккумулятора является кислотный свинцовый аккумулятор.

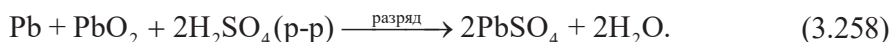
Свинцовый кислотный аккумулятор. Первый работоспособный свинцово-кислотный аккумулятор был изобретен в 1859 г. французским ученым *Г. Планте*. Конструкция аккумулятора представляла собой электроды из листового свинца, разделенные сепараторами из полотна, которые были свернуты в спираль и помещены в сосуд с 10 %-ным раствором серной кислоты. Недостатком первых свинцово-кислотных аккумуляторов была их невысокая емкость. В 1880 г. *К. Фор* предложил методику изготовления намазных электродов путем нанесения на пластины окислов свинца. Такая конструкция электродов позволила значительно повысить емкость аккумуляторов. Схему гальванического элемента, лежащего в основе работы свинцового аккумулятора, можно записать следующим образом:



Процессы, протекающие на электродах, можно представить следующими реакциями:



Суммарная реакция, протекающая при работе элемента:



При зарядке аккумулятора все реакции протекают в обратных направлениях.

Таким образом, при разряде свинцового аккумулятора на обоих электродах формируется малорастворимый сульфат свинца (двойная сульфатация) и происходит заметное разбавление серной кислоты.

ЭДС свинцового аккумулятора можно рассчитать обычным образом по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4}^0 - \varphi_{\text{Pb}, \text{PbSO}_4/\text{SO}_4^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \\ &= E^0 + 0.0591 \lg \frac{4m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 \gamma_{\pm}^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned} \quad (3.259)$$

Напряжение разомкнутой цепи заряженного аккумулятора равно 2.05–2.15 В, в зависимости от концентрации серной кислоты. При разряде по мере разбавления электролита напряжение разомкнутой цепи аккумулятора понижается. Не рекомендуется разряжать аккумулятор ниже значений ЭДС 1.95–2.03 В.

При заряде свинцово-кислотного аккумулятора, как и в других аккумуляторах с водным электролитом, имеют место побочные реакции выделения газов. Выделение водорода начинается при полном заряде отрицательного электрода. Кислород начинает выделяться гораздо раньше: в обычных условиях заряда – при 50–80 % заряженности (в зависимости от тока заряда), а при температуре 0 °С – уже после заряда на 30–40 %. Вследствие этого отдача положительного электрода по емкости составляет 85–90 %. Для получения полной разрядной емкости при заряде аккумулятору должен быть обеспечен перезаряд на 10–20 %. Этот перезаряд сопровождается существенным выделением водорода на отрицательном электроде и кислорода – на положительном электроде.

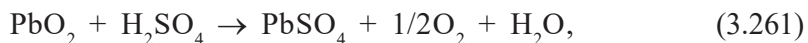
Выделение водорода имеет место и при хранении заряженного свинцово-кислотного аккумулятора. Саморазряд его определяется преимущественно скоростью растворения свинца согласно реакции



Скорость этого процесса зависит от температуры, объема электролита и его концентрации, но более всего от чистоты материалов электродов. В отсутствие примесей реакция протекает медленно из-за большого перенапряжения выделения водорода на свинце. Но на практике на поверхности свинцо-

вого электрода всегда имеется некоторое количество примесей, среди них наибольшее влияние оказывает сурьма, содержание которой в сплаве для решеток и токоведущих деталей доходит до 6 %.

На положительном электроде может также самопроизвольно проходить реакция восстановления диоксида свинца:

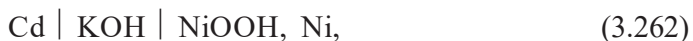


в результате которой выделяется кислород, но скорость ее незначительна.

В процессе эксплуатации саморазряд аккумулятора может увеличиваться из-за образования дендритных мостиков из металлического свинца. Потери емкости свежизготовленного аккумулятора за счет саморазряда, как правило, не превышают 2–3 % в месяц, но при эксплуатации они быстро увеличиваются.

Никель-кадмиевые и никель-железные щелочные аккумуляторы.

Щелочные никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы являются наиболее широко используемыми в практике после кислотных свинцовых. Поскольку единственным отличием является использование разного металла в качестве анода, можно рассмотреть работу этих устройств в одном разделе. Схемы гальванических элементов, положенных в основу никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов, следующие:



Потенциалобразующие реакции, протекающие на анодах никель-кадмиевого и никель-железного аккумуляторов, можно представить соответственно таким образом:



Реакция на катоде в реальности является более сложной и неоднозначной с точки зрения путей ее протекания. Это связано со способностью никеля образовывать соединения, в которых он проявляет различные степени окисления, а также с различной степенью гидратации образующихся оксидов. Поэтому процессы, происходящие на катоде, записывают по-разному. Наиболее часто приводится следующая реакция:



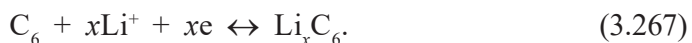
Упрощенность такого представления процесса, протекающего на катоде, подтверждается тем фактом, что напряжение разомкнутой цепи свежезаряженного щелочного аккумулятора достигает 1.45–1.7 В, что намного превышает теоретическое значение ЭДС, равное 1.30 В для никель-кадмиевой и 1.37 В для никель-железной ячеек. Такое превышение напряжения

объясняют образованием оксидов четырехвалентного никеля при заряде аккумулятора. В течение некоторого времени высшие оксиды никеля распадаются, и напряжение разомкнутой цепи принимает стационарное значение: 1.30–1.34 В для никель-кадмиевого и 1.37–1.41 В для никель-железного аккумулятора, что также выше ЭДС соответствующих элементов, если в их основе лежат реакции (3.264) и (3.266) или (3.265) и (3.266) соответственно.

В качестве электролита используют 20–28 масс.% раствор КОН. Увеличение концентрации позволяет расширить температурный диапазон практического применения щелочных аккумуляторов до более низких температур, вплоть до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аккумуляторы с литиевым анодом. Дальнейшее развитие литий-содержащих источников тока в 90-х гг. прошлого столетия было направлено главным образом на создание на их основе перезаряжаемых аккумуляторов. Несмотря на то, что определенные успехи в этом направлении были достигнуты и ряд компаний начали производство литиевых аккумуляторов (типоразмера АА) с катодами из MoS_2 , MnO_2 , TiS_2 и LiMn_3O_6 , широкомасштабного распространения они не получили. Основные причины этого заключаются в следующем. Известно, что в литиевых элементах пассивирующая пленка, возникающая на поверхности литиевого анода, предохраняет его от самопроизвольного растворения (коррозии) в электролите при разомкнутой цепи, тем самым значительно увеличивая длительность хранения этих элементов. При заряде такого аккумулятора, литий, выделяясь на электроде в виде дендритов, покрывается защитной пленкой, как бы капсулируется, что приводит к нарушению сплошности электрода с точки зрения электропроводности. Прорастание дендритов через электролит (сепаратор) способно привести к замыканию анода и катода, а формирование развитой поверхности – к неконтролируемым реакциям с большим выделением тепла. Все эти процессы делают работу таких аккумуляторов нестабильной, а в ряде случаев даже опасной. Поэтому было предложено использовать вместо чистого лития его композиции или соединения. Такие аккумуляторы получили название *литий-ионных аккумуляторов* (ЛИА, Li-ion battery).

Li-ионный аккумулятор может быть изготовлен с использованием отрицательного электрода, состоящего из углерода, в который ионы лития внедряются при заряде и извлекаются обратно при разряде:



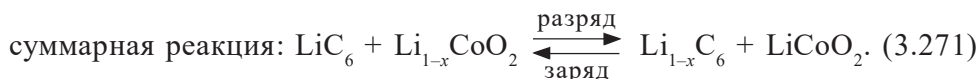
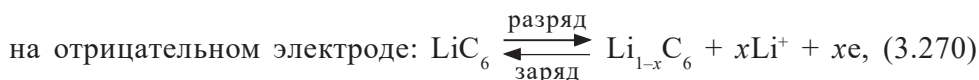
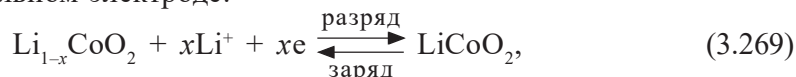
Катодом могут служить тот же углерод, так что ионы лития будут совершать челночные перемещения (при чередовании циклов «разряд – заряд») между анодом и катодом, или сложные оксиды лития и переходных металлов, такие как LiCoO_2 , LiNiO_2 и LiMn_2O_4 . В качестве электро-

лита используются органические карбонатные растворители и соль LiPF_6 . Схему такого аккумулятора можно представить следующим образом:



При заряде и разряде происходит процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, который для аккумулятора (см. схему (3.268)) можно представить следующим образом:

на положительном электроде:



Таким образом, токообразующая реакция, протекающая на обоих электродах, сводится к непрерывной перекачке ионов Li^+ через раствор: при заряде – из катода в анод, а при разряде – в обратном направлении.

Использование углеродной матрицы сняло проблему катодного осаждения лития. Ранее та же идея использовалась при попытках заменить Li на литиевые сплавы, такие как LiAl, LiSn, LiCd, LiPb и др. Однако замена чистого лития на используемый интеркалат приводит к существенной потере удельной емкости и энергии: для LiC_6 теоретическая удельная емкость составляет всего лишь $372 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ вместо $3860 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ для чистого лития. Предельный состав интеркалята LiC_6 определяется кристаллографическими особенностями графита: каждый внедренный атом лития занимает определенное место напротив центра карбенового кольца C_6 в межслойном пространстве кристаллической решетки графита. Применение LiCoO_2 , LiNiO_2 и LiMn_2O_4 обусловлено тем, что они имеют наиболее высокий (среди других литиевых соединений внедрения) положительный потенциал, что обуславливает высокое суммарное напряжение аккумулятора.

Развитие литий-ионных аккумуляторов и их промышленное производство с начала 90-х гг. XX в. совпало с широким внедрением портативных электронных приборов. Так, в 2000 г. 67 % всех ЛИА было предназначено для сотовых телефонов, 24 % – для ноутбуков и 9 % приходилось на все остальные области применения. В дальнейшем ЛИА начали использовать в военной и космической технике.

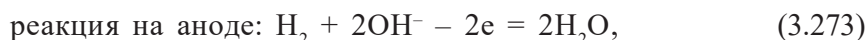
3.8.4. Топливные элементы

Топливными элементами называют электрохимические ячейки, в которых реализован постоянный подвод веществ участников электро-

химической реакции и отвод продуктов реакции. С этой точки зрения наиболее удобной формой реагентов и продуктов реакции будут являться газы или жидкости. Теоретически такой гальванический элемент может работать бесперебойно все время, в течение которого будут осуществляться подвод исходных веществ и отвод продуктов реакции.

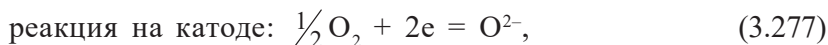
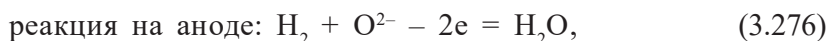
Открытием топливного элемента принято считать 1839 г. Английский ученый *Уильям Гров*, изучая электролиз воды, обнаружил, что электроды после отключения от внешнего источника тока начали поглощать выделившиеся газы (водород и кислород) и вырабатывать ток. Открытие процесса электрохимического «холодного» горения водорода было в дальнейшем теоретически обосновано в работах *Оствальда* и *Нернста*. Сам термин «топливный элемент» (Fuel Cell) появился позднее – он был предложен в 1889 г. *Людвигом Мондом* и *Чарльзом Лангером*, пытавшимися создать устройство для выработки электричества из воздуха и угольного газа.

Схему гальванического элемента, лежащего в основе открытого Гровом топливного элемента, можно представить следующим образом:



Следует отметить, что представленный выше топливный элемент можно модифицировать при использовании неизменных газовых электродов – водородного и кислородного, изменяя природу электролита, что может приводить даже к изменению природы носителей тока. Наибольшее распространение получила классификация топливных элементов по типу электролита как среды для внутреннего переноса ионов. Электролит между электродами определяет операционную температуру, и от этой температуры зависит тип катализатора, применяемого для ускорения электродных процессов. Возможные варианты таких элементов и соответствующих электролитов приведены в табл. 3.1.

Электрохимические процессы, протекающие в топливном элементе с твердым кислородпроводящим электролитом, можно представить следующим образом:



Т а б л и ц а 3.1

**Классификация топливных элементов (ТЭ)
на основе используемого электролита
и их условные обозначения в мировой литературе**

Топливный элемент	Характеристика топливного элемента
Щелочной ТЭ (AFC)	Электролит состоит из жидкого КОН, который циркулирует в пространстве между электродами. Такие топливные элементы использовались с середины 1960-х гг. в космических программах, обеспечивая питанием электрические системы космических кораблей «Буран», «Шаттл» и др. Коммерческое применение их ограничено, так как они должны работать с чистыми водородом и кислородом (либо с кислородом воздуха, из которого удален углекислый газ). Щелочные ТЭ имеют КПД до 70 %
ТЭ на протоно-обменной мембране (PEMFC)	В качестве электролита используется твердая тонкая полимерная мембрана, которая проводит водородные ионы (протоны) с анода на катод. Такие ТЭ обеспечивают высокую плотность тока, что позволяет уменьшать их вес, стоимость, объем и улучшать качество работы. Неподвижный твердый электролит упрощает герметизацию в процессе производства, уменьшает коррозию и обеспечивает более долгий срок службы ТЭ. Эти ТЭ работают при низких температурах (ниже 100 °С), что ускоряет запуск и реакцию на изменения потребности в электричестве. Они идеально подходят для транспорта и стационарных установок небольшого размера
ТЭ на фосфорной кислоте (PAFC)	Электролитом является бумажная матрица, насыщаемая фосфорной кислотой, также проводящей протоны. Это наиболее разработанные коммерчески развитые ТЭ. Они применяются в стационарных электрогенераторных устройствах в зданиях, гостиницах, больницах, аэропортах и электростанциях. ТЭ на фосфорной кислоте вырабатывают электричество с КПД более 40 % или около 85 %, если пар, который производит этот ТЭ, используется для совместного производства тепла и электричества (в сравнении с 30 % КПД наиболее эффективного двигателя внутреннего сгорания)
ТЭ на расплаве карбоната (MCFC)	Используется расплавленная смесь лития/калия (или лития/натрия) для проведения ионов карбоната от катода к аноду. Рабочая температура ~ 650 °С, что позволяет применять топливо напрямую, без какой-либо дополнительной его подготовки, и никель в качестве катализатора. Конструкция таких ТЭ более сложна, чем конструкция ТЭ на фосфорной кислоте, из-за их более высокой рабочей температуры и использования расплава электролита. Им требуется существенное количество времени для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли

О к о н ч а н и е т а б л . 3.1

Топливный элемент	Характеристика топливного элемента
	реагировать на изменения в потребности в электричестве, поэтому лучше всего они подходят для условий, где необходима постоянная подача больших количеств электроэнергии. Наибольшее количество подобных установок построено в США и Японии. В США имеется демонстрационная опытная электростанция мощностью 1.8 МВт
ТЭ на твердых оксидах (SOFC)	В качестве электролита используется твердый керамический материал с проводимостью по ионам кислорода (например, стабилизированный иттрием оксид циркония) или по протонам (например, допированный иттрием церрат или цирконат бария). В качестве электродов используют оксидные и композиционные материалы. Рабочие температуры 600–1000 °С. Энергетический КПД – около 60 %. Их относительно простая конструкция (обусловленная использованием твердого электролита и самых разных видов топлива) в сочетании с существенным количеством времени, необходимым для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в потребности в электричестве, делает их подходящими для больших и очень больших стационарных электрогенераторных установок и электростанций

Соответственно схема такого элемента может быть представлена следующим образом:

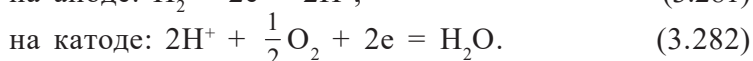


Топливом в таком устройстве может служить не только чистый водород, но и другие газы, способные к окислению, например, метан CH_4 или другие углеводороды, угарный газ CO (или его смесь с водородом, так называемый синтез-газ). Единичные ячейки такого типа можно легко соединять, создавая блоки. Известны два типа конструкций топливных элементов с твердыми электролитами: трубчатая (рис. 3.12) и планарная (рис. 3.13).

Аналогичные устройства могут быть созданы и с использованием протонпроводящих электролитов:



При этом суммарная реакция, протекающая в элементе, будет той же, что и в элементе с кислородпроводящим электролитом, однако электродные реакции запишутся следующим образом:



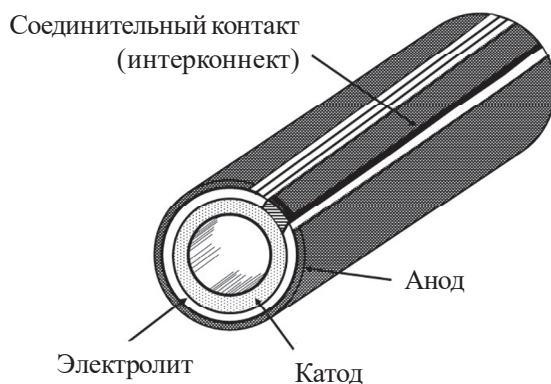


Рис. 3.12. Топливный элемент трубчатой конструкции

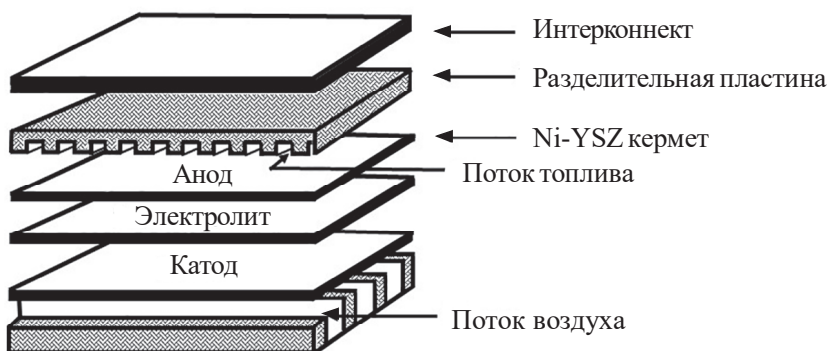


Рис. 3.13. Топливный элемент планарной конструкции

Преимущество топливного элемента с протонпроводящим электролитом состоит в том, что продукт реакции (пары воды) образуется на воздушной стороне элемента, а не полностью сгорающее топливо (водород) может быть использовано далее без предварительной очистки, без снижения эффективности. Это особенно важно при составлении множества единичных ячеек в батареи.

Несмотря на кажущуюся простоту, создание и практическое использование топливных элементов сдерживается из-за трудностей технического характера при конструировании подобного рода электрохимических устройств. К таким проблемам, характерным для всех типов ТЭ, следует отнести: подбор материалов мембран, электролитов и электродов, стабильных и коррозионно-стойких в течение длительных сроков эксплуатации, их совместимость (химическая и механическая), каталитическая активность электродных материалов по отношению к электродным реакциям.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите причины возникновения скачка потенциала на границе «металл – электролит». Опишите строение двойного электрического слоя на границе раздела «электрод – электролит», используя модельные представления Гельмгольца, Гуи–Чапмена, Штерна.

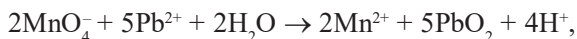
2. Дайте определение понятиям: внутренний, внешний и поверхностный потенциалы, гальвани-потенциал и вольта-потенциал. Что называют условным электродным потенциалом? Запишите выражение для ЭДС цепи через гальвани-, вольта-потенциалы и условный потенциал.

3. Что называют гальваническим элементом? Сформулируйте правила записи схемы гальванического элемента? Какие процессы протекают на аноде/катоде гальванического элемента? От каких параметров зависит ЭДС элемента? Покажите связь ЭДС цепи с константой равновесия реакции, протекающей при работе элемента. Запишите соотношения, связывающие основные термодинамические функции (ΔG° , ΔH° и ΔS°) с ЭДС гальванического элемента.

4. Какие типы электродов вам известны? Приведите примеры физических, химических и концентрационных элементов. В чем различия между концентрационными цепями с переносом и без переноса? В чем причина возникновения диффузионного потенциала? Как влияет диффузионный потенциал на общее значение ЭДС цепи?

5. Охарактеризуйте электрохимические источники тока: одноразовые батарейки, аккумуляторы, топливные элементы. Приведите примеры.

6. Пользуясь таблицами стандартных электродных потенциалов, определите стандартные изменения свободной энергии и энтропии реакции при 298 К, если для элемента, в котором протекает реакция



$dE/dT = 2 \cdot 10^{-4}$ В/К. Составьте гальванический элемент, в котором протекает данная реакция.

7. Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента выражается уравнением $E = a + b \cdot T$. Выведите уравнение для расчета ΔG° , ΔH° и ΔS° при температуре T .

8. Температурный коэффициент ЭДС обратимого гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен -0.0004 В/град. Определите, выделяется или поглощается теплота при работе этого элемента и чему равна эта теплота при 300 К.

9. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от величин стандартных электродных потенциалов? Укажите тип этих элементов, приведите примеры.

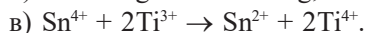
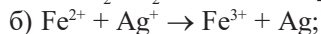
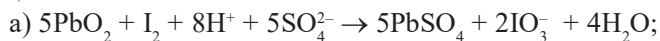
10. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от активности потенциалобразующих ионов в растворе электролита?

11. Как влияет присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода первого рода (второго рода) в растворах малой и умеренной концентрации?

12. В гальваническом элементе протекает реакция в сторону образования газообразных продуктов из конденсированных исходных веществ. Как влияет увеличение внешнего давления на величину ЭДС?

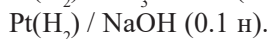
13. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен 0. Чему равен тепловой эффект реакции (ΔH), протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1.1 В?

14. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают следующие реакции:



Используя значения стандартных электродных потенциалов, рассчитайте константы равновесия этих реакций при 298 К.

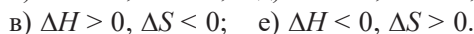
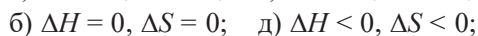
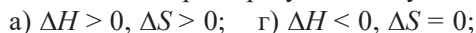
15. Расположите представленные ниже электроды по возрастанию их электродных потенциалов. Рассчитайте, насколько отличаются потенциалы трех водородных электродов:



16. Изобразите гальванические элементы без жидкостных соединений, которые можно использовать для определения коэффициентов активности водных растворов;

а) HCl ; б) NaOH ; в) H_2SO_4 . Напишите уравнения, связывающие ЭДС и средний ионный коэффициент активности.

17. Постройте график зависимости $E = f(T)$ в случае, если реакция в гальваническом элементе характеризуется следующими термодинамическими параметрами:



18. Может ли гальванический элемент работать за счет эндотермической химической реакции? Приведите примеры.

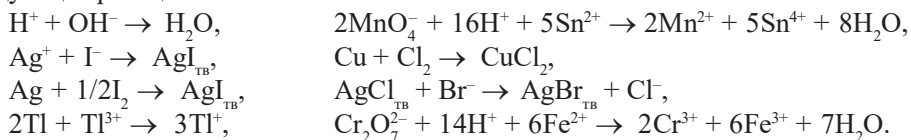
19. Гальванический элемент совершает электрическую работу без изменения внутренней энергии. В каком соотношении (что больше) находятся при этом величина электрической работы и величина теплоты, которой элемент обменивается с окружающей средой? Какой знак в этом случае имеет температурный коэффициент ЭДС?

20. Обратимо работающий гальванический элемент выделяет теплоту в окружающую среду. Как зависит ЭДС этого элемента от температуры?

21. Пренебрегая диффузионным потенциалом, сделайте вывод о том, у какого из двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:



22. Запишите схемы гальванических элементов, при работе которых протекают следующие реакции:



23. Как меняется внутренняя энергия гальванического элемента, если его ЭДС не зависит от температуры? Подтвердите ответ соответствующими термодинамическими соотношениями.

24. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость AgCl и Hg_2Cl_2 в воде при 298 К, используя данные о стандартных электродных потенциалах.

25. ЭДС элемента, который состоит из водородного и нормального каломельного электродов, погруженных в исследуемый раствор, равна 0.664 В при 25 °С. Рассчитайте рН раствора и активность ионов водорода.

26. Средний ионный коэффициент активности 0.05 моль/кг водного раствора соляной кислоты при 25 °С равен 0.833. Рассчитайте ЭДС элемента:



27. Вычислите ΔG° , ΔH° и ΔS° при 25 °С для реакции, происходящей в цепи:

(–) $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (a = 1) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} (+)$, если зависимость ее ЭДС от температуры выражается уравнением $E^\circ = 1 - 0.000094 \cdot (t - 15^\circ\text{C})$.

28. Рассчитайте стандартную ЭДС водородно-кислородного топливного элемента из термодинамических справочных данных для образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

29. Для реакции $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Hg} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$ константа равновесия равна 0.018 при 25 °С и 0.054 при 35 °С. Рассчитайте E° при 45 °С для элемента, в котором протекает эта реакция.

4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Кинетика простых односторонних реакций

4.1.1. Понятие скорости химической реакции

Скоростью реакции по данному компоненту называется изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице реакционного пространства R :

$$\omega_i = \pm \frac{1}{R} \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (4.1)$$

где n_i – количество молей i -го вещества участника реакции; τ – время; R – параметр, характеризующий реакционное пространство.

Учитывая то, что скорость реакции является величиной положительной, знак «+» соответствует изменению количества продукта реакции (про-

изводная $\frac{dn_i}{d\tau} > 0$), а «–» – изменению содержания исходных веществ (про-

изводная $\frac{dn_i}{d\tau} < 0$). Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реак-

ционным пространством является объем и изменение количества вещества рассматривают в единице объема ($R \equiv V$). Если реакция гетерогенная и протекает на границе раздела фаз, то реакционным пространством является поверхность и изменение количества вещества относят к единице площади поверхности ($R \equiv S$). В условиях проведения реакции при постоянном объеме (для гомогенных реакций) или площади раздела фаз (в случае гетерогенной реакции) объем или площадь соответственно могут быть внесены в дифференциал, и тогда скорость может быть выражена через изменение концентрации $\left(\omega_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau} \right)$, объемной или поверхностной соответственно.

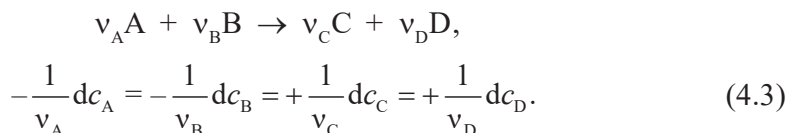
Далее в основном мы будем рассматривать гомогенные реакции и лишь в некоторых случаях гетерогенные.

Иногда для практических расчетов помимо истинной скорости (ω), определяемой производной $\left(\omega_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau} \right)$, используют понятие средней скорости ($\bar{\omega}$) в определенном интервале времени:

$$\left(\bar{\omega}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau} \right), \quad (4.2)$$

рассчитываемой как отношение конечной разности концентраций, отнесенной к соответствующему промежутку времени. Если использовать традиционную размерность для выражения концентрации в (моль/л), а время выражать в секундах, то скорость реакции будет иметь размерность: $[\omega] = \text{моль/л} \cdot \text{с}$.

Изменения концентраций участников реакции в любой момент времени пропорциональны друг другу, поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Например, для реакции



Поэтому от скорости реакции по определенному компоненту путем нормирования с использованием стехиометрических коэффициентов можно перейти к общему понятию скорости химической реакции:

$$\omega = \frac{1}{v_A} \omega_A = \frac{1}{v_B} \omega_B = \frac{1}{v_C} \omega_C = \frac{1}{v_D} \omega_D. \quad (4.4)$$

При практических расчетах чаще используют скорость по определенному компоненту.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, среды, в которой протекает реакция, от присутствия катализатора и его концентрации.

Основной постулат химической кинетики.

Порядок реакции и молекулярность

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом (постулатом) химической кинетики, впервые предложенным *К. Гильдбергом* и *П. Вааге* в 1864–1867 гг., который в настоящее время можно сформулировать следующим образом: *скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях.*

В соответствии с основным постулатом химической кинетики скорость реакции (4.3) можно выразить в виде следующего уравнения:

$$\omega = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}. \quad (4.5)$$

Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется *константой скорости реакции* и численно равен скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Сумма показателей степени $n = n_A + n_B + \dots$

называется *общим порядком реакции*, а величины n_A, n_B, \dots — *частными порядками реакции* по компонентам А и В соответственно. Порядок реакции по компонентам может быть как целым, так и дробным, как положительными, так и отрицательными, что объясняется сложным механизмом протекания реакции. Так, скорость реакции разложения фосгена $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ при температурах от 80 до 180 °С описывается уравнением

$$\omega_{\text{COCl}_2} = -\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{COCl}_2} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1/2}, \quad (4.6)$$

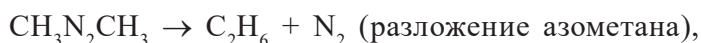
а скорость реакции взаимодействия брома с водородом $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ описывается еще более сложным уравнением

$$\omega_{\text{HBr}} = \frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \cdot \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}. \quad (4.7)$$

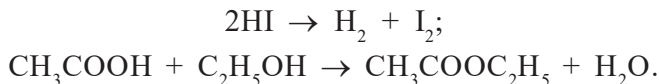
Если реакция является *элементарной*, т. е. протекает в одну стадию, механизм которой соответствует уравнению реакции, то величины n_A и n_B совпадают со стехиометрическими коэффициентами. При этом стехиометрическое уравнение должно быть записано так, чтобы коэффициенты перед формулами реагентов были бы минимальными целыми числами.

Для характеристики элементарных реакций используют понятие *молекулярности*.

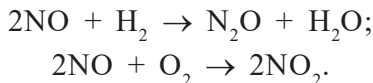
Молекулярность — это число частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для простых реакций, идущих в одну стадию, молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то каждая из стадий имеет свою молекулярность. Таким образом, для многостадийных реакций порядок по каждому компоненту в интегральном (суммарном) уравнении может существенно отличаться от молекулярности, так как является комбинацией молекулярностей в различных стадиях. Учитывая, что в серии последовательных процессов скорость суммарного процесса определяется скоростью самого медленного, то зачастую и общие порядки реакции отражаются простыми целыми числами. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции. Примером мономолекулярной реакции могут служить реакции изомеризации, термического разложения, например:



Примеры *бимолекулярных* реакций:



Тримолекулярных реакций известно немного. Это, например, реакции:



Реакции более высокой молекулярности неизвестны, поскольку одновременное столкновение четырех и более молекул маловероятно.

В отличие от молекулярности *порядок реакции* – понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизм реакции. Однако зная порядок, можно судить о соответствии ему предполагаемого механизма процесса (т. е. совокупности промежуточных элементарных реакций).

С точки зрения учения о кинетике все химические реакции обратимы, т. е. превращение протекает как в прямом, так и в обратном направлениях, но с разными скоростями. Когда скорости прямой и обратной реакций станут равными друг другу, наступает *состояние химического равновесия*. Однако при определенных условиях (например, когда продукты выводятся из сферы реакции) реакции могут протекать только в одном направлении – до практически полного исчезновения исходных веществ. К таким же реакциям могут быть отнесены и те, константы равновесия которых имеют очень большие значения и концентрации исходных веществ в состоянии равновесия пренебрежимо малы. Такие реакции называют *необратимыми*, или *односторонними*.

4.1.2. Кинетические уравнения простых односторонних реакций

Зависимости концентраций участников реакции от времени для элементарных гомогенных односторонних реакций нулевого, первого, второго и третьего порядка при постоянном объеме и температуре несложно получить из основного постулата химической кинетики.

Реакции нулевого порядка, $n = 0$. Для элементарной реакции *нулевого* порядка



основной постулат химической кинетики, с учетом выражения для скорости реакции, имеет вид:

$$\omega = -\frac{dc_{\text{A}}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{A}}^0 = k. \quad (4.8)$$

Согласно выражению (4.8), скорость реакции не зависит от концентрации и при заданной температуре реакция протекает с постоянной скоростью.

Это имеет место в случаях, когда убыль вещества в результате протекания реакции восполняется поставкой его из другой фазы. Примером может служить омыление водой малорастворимых в воде сложных эфиров в присутствии эфирного слоя.

Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Например, при фотохимических реакциях определяющим фактором может служить количество поглощенного света, а не концентрация веществ.

Часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Проинтегрируем выражение (4.8), разделив переменные:

$$-\int_{c_0}^c dc_A = \int_0^{\tau} k \cdot d\tau. \quad (4.9)$$

Получим

$$c_0 - c = k \cdot \tau \quad \text{или} \quad c = c_0 - k \cdot \tau, \quad (4.10)$$

где c_0 – начальная концентрация исходного вещества А, отвечающая моменту времени, равному нулю; c – концентрация этого же вещества к моменту времени τ . Согласно выражению (4.10), концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем (рис. 4.1). Размерность константы скорости реакции совпадает с размерностью скорости.

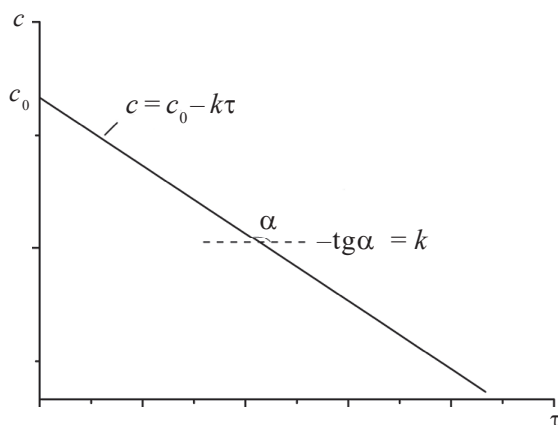


Рис. 4.1. Зависимость концентрации исходного вещества А от времени для реакции нулевого порядка

Размерность константы скорости для реакции нулевого порядка $[k] = \text{моль/л} \cdot \text{с}$.

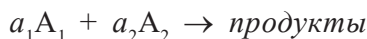
В кинетике часто используется понятие *в р е м е н и* (периода) *п о л у - п р е в р а щ е н и я* ($\tau_{1/2}$), т. е. времени, за которое прореагирует половина исходного вещества. Подставляя в уравнение (4.10) $c = \frac{c_0}{2}$, найдем время полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k}. \quad (4.11)$$

Реакции первого порядка, $n = 1$. Для элементарной реакции (или стадии) первого порядка



или для частного случая формально простой реакции первого порядка по веществу A_1 , например:



(по веществу A_2 порядок реакции равен нулю, например, при избытке A_2), выражение основного постулата химической кинетики запишется следующим образом:

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A. \quad (4.12)$$

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

Разделив переменные в уравнении (4.12), получим:

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k \cdot d\tau. \quad (4.13)$$

Интегрирование выражения (4.13) дает:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \quad \text{и} \quad \ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau. \quad (4.14)$$

Тогда для константы скорости и концентрации реагирующего вещества в любой момент времени получим:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{и} \quad c = c_0 \cdot e^{-k \cdot \tau}. \quad (4.15)$$

Из уравнения (4.15) видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени (время)⁻¹, например, с⁻¹, мин⁻¹, ч⁻¹, и не зависит от единиц измерения концентрации. Согласно (4.15), концентрация реагирующего вещества убывает со временем, как показано на рис. 4.2.

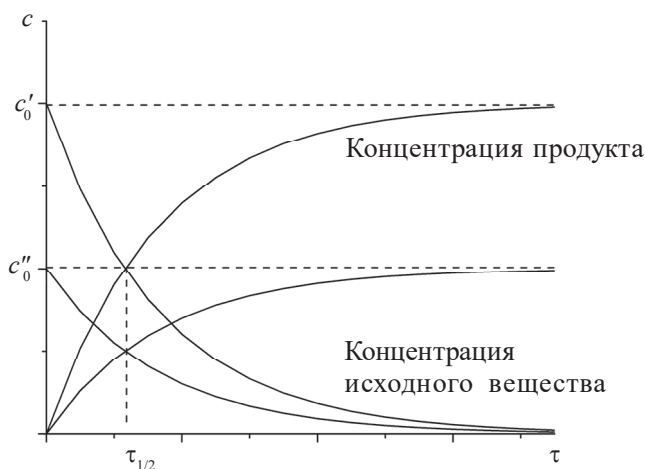


Рис. 4.2. Зависимость концентрации исходного вещества А от времени для реакции первого порядка

При подстановке в уравнение (4.15) $c = \frac{c_0}{2}$ получаем выражение для времени полупревращения $\tau_{1/2}$ реакции первого порядка, которое для мономолекулярных реакций еще называют *периодом полураспада*:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (4.16)$$

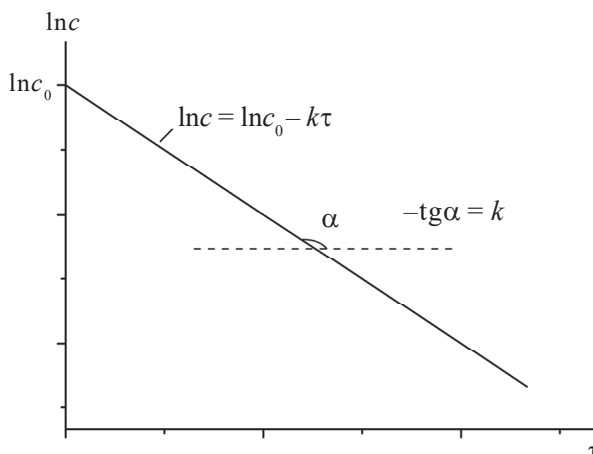
Как видно, время полупревращения не зависит от исходной концентрации реагирующего вещества (см. рис. 4.2) и обратно пропорционально константе скорости реакции.

Простое преобразование уравнения (4.15) к виду $\ln c = \ln c_0 - kt$ показывает, что зависимость концентрации исходного вещества от времени может быть линеаризована при использовании полулогарифмических координат $\ln c = f(\tau)$ (рис. 4.3), а тангенс угла наклона этой зависимости, взятый с обратным знаком, соответствует константе скорости реакции.

При кинетическом изучении реакции первого порядка вместо концентраций можно использовать любые другие величины, которые изменяются пропорционально концентрации, так как в уравнение (4.15) входит отношение концентраций. Например, концентрации можно заменить через количество исходного вещества в системе

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot \tau, \quad (4.17)$$

где $a = c_0 \cdot V$ — начальное количество вещества; $a - x = c \cdot V$ — количество вещества, которое осталось во всем объеме V системы к моменту времени τ ; x — количество прореагировавшего вещества.

Рис. 4.3. Зависимость $\ln c = f(\tau)$ для реакции первого порядка

Преобразуя уравнение (4.17), можно получить зависимость количества прореагировавшего вещества к моменту времени τ :

$$\frac{a}{a-x} = e^{k \cdot \tau} \Rightarrow a-x = a \cdot e^{-k \cdot \tau} \Rightarrow x = a - a \cdot e^{-k \cdot \tau} = a \cdot (1 - e^{-k \cdot \tau}). \quad (4.18)$$

Реакции второго порядка, $n = 2$. Для элементарной реакции (или стадии) *второго* порядка, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы:



или две разные по химической природе частицы:



основной постулат химической кинетики имеет вид:

$$\omega = k \cdot c_A^2 \quad (4.21)$$

или

$$\omega = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (4.22)$$

соответственно.

Примерами реакций, скорость которых описывается уравнением *второго* порядка, являются: взаимодействие йода с водородом с образованием йодистого водорода, разложение йодистого водорода, омыление ацетоуксусного эфира щелочью, а также разложение диоксида азота $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$.

Разделив переменные в уравнении (4.21), получим:

$$-\frac{dc_A}{c_A^2} = k \cdot dt. \quad (4.23)$$

Интегрирование выражения (4.23) дает:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^\tau k \cdot d\tau, \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau \Rightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot \tau \Rightarrow \frac{c_0 - c}{c \cdot c_0} = k \cdot \tau. \quad (4.25)$$

В этом случае от времени линейно зависит величина обратной концентрации $\left(\frac{1}{c}\right)$ (рис. 4.4). Размерность константы скорости реакции второго порядка (время⁻¹ · конц⁻¹) зависит от размерности, в которой выражено не только время, но и концентрация. Если время выражено в секундах, а концентрация в (моль/л), то размерность константы л/моль · с.

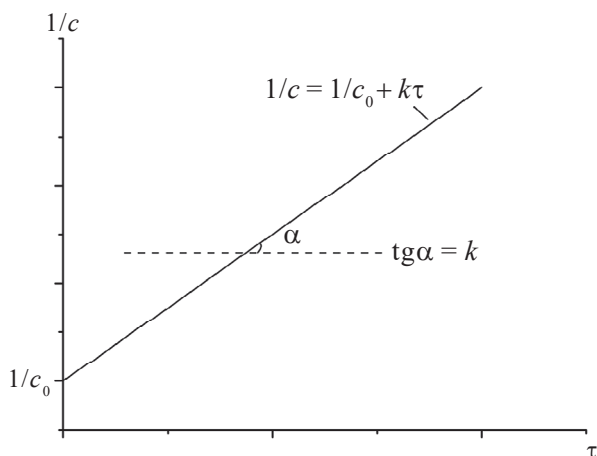


Рис. 4.4. Зависимость обратной концентрации исходного вещества от времени для реакции второго порядка

Подставляя в уравнение (4.25) $c = \frac{c_0}{2}$, найдем *время полупревращения*:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} \right) \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \quad (4.26)$$

В реакциях второго порядка время полупревращения $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально концентрации исходного вещества.

Уравнения (4.25) и (4.26) получаются и в том случае, если реагируют разные частицы согласно реакции (4.20), при равенстве концентраций реагирующих веществ ($c_A = c_B$).

Если в элементарной реакции реагируют две разные частицы с разными концентрациями, то выражение для скорости должно быть представлено в виде:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = k \cdot c_A \cdot c_B. \quad (4.27)$$

Обозначим начальные концентрации веществ А и В как a и b соответственно, а количество веществ А и В, вступивших во взаимодействие ко времени τ , как x . Тогда текущие концентрации веществ А и В соответственно равны: $c_A = a - x$ и $c_B = b - x$, и уравнение (4.27) примет вид:

$$-\frac{d(a-x)}{d\tau} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x). \quad (4.28)$$

Разделив переменные в уравнении (4.28), получим:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = \int_0^\tau k \cdot d\tau. \quad (4.29)$$

Интегрирование выражений, содержащих рациональные дроби, проводят методом неопределенных коэффициентов. Для этого разложим подынтегральное выражение на простейшие дроби:

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{\phi_1}{(a-x)} + \frac{\phi_2}{(b-x)}. \quad (4.30)$$

Приводя к общему знаменателю правую часть равенства (4.30), получаем:

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{\phi_1 \cdot (b-x) + \phi_2 \cdot (a-x)}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{\phi_1 \cdot b - \phi_1 \cdot x + \phi_2 \cdot a - \phi_2 \cdot x}{(a-x) \cdot (b-x)}.$$

Поскольку знаменатели одинаковы, то можно приравнять числители дробей:

$$\phi_1 \cdot b - \phi_1 \cdot x + \phi_2 \cdot a - \phi_2 \cdot x = \phi_1 \cdot b + \phi_2 \cdot a - x \cdot (\phi_1 + \phi_2) = 1. \quad (4.31)$$

Так как в любой момент времени, отличный от нуля, $x \neq 0$, то это означает, что для выполнения равенства сумма неопределенных коэффициентов должна быть равна нулю:

$$\phi_1 + \phi_2 = 0. \quad (4.32)$$

Тогда из уравнения (4.31) получаем, что

$$\phi_1 \cdot b + \phi_2 \cdot a = 1. \quad (4.33)$$

Так как из уравнения (4.32) следует, что $\phi_1 = -\phi_2$, можно провести замену в уравнении (4.33):

$$-\phi_2 \cdot b + \phi_2 \cdot a = 1, \quad (4.34)$$

и решить его относительно ϕ_2 :

$$\phi_2 = \frac{1}{a-b}. \quad (4.35)$$

Из уравнения (4.32) получим выражение для ϕ_1 :

$$\phi_1 = \frac{1}{b-a}. \quad (4.36)$$

Тогда искомое разложение имеет вид:

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{(a-x)} + \frac{1}{a-b} \cdot \frac{1}{(b-x)}. \quad (4.37)$$

Делая подстановку полученного уравнения (4.37) в уравнение (4.29) и интегрируя его:

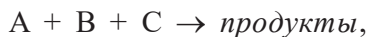
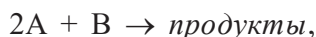
$$\int_0^x \frac{1}{b-a} \cdot \frac{dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{1}{a-b} \cdot \frac{dx}{(b-x)} = \int_0^\tau k \cdot d\tau, \quad (4.38)$$

получим:

$$-\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{a-x}{a} - \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b-x}{b} = k \cdot \tau, \quad (4.39)$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)} = k \cdot \tau. \quad (4.40)$$

Реакции третьего порядка, $n = 3$. Уравнения элементарных реакций третьего порядка:



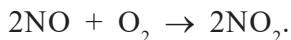
будут описываться соответствующими выражениями для скорости реакций:

$$\omega = k \cdot c_A^3, \quad (4.41)$$

$$\omega = k \cdot c_A^2 \cdot c_B, \quad (4.42)$$

$$\omega = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C. \quad (4.43)$$

Примером реакции, скорость которой описывается уравнением *третьего* порядка, является реакция окисления оксида азота (II) до диоксида:



Если рассмотреть первую из перечисленных реакций или две следующие при равенстве концентраций реагирующих веществ ($c_A = c_B = c_C$), то разделив переменные в уравнении (4.41), получим:

$$-\frac{dc_A}{c_A^3} = k \cdot d\tau. \quad (4.44)$$

Интегрирование выражения (4.44) дает:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A^3} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \quad \text{и} \quad \frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau. \quad (4.45)$$

В данном случае от времени линейно зависит $\frac{1}{c^2}$ (рис. 4.5).

Подставляя в уравнение (4.45) $c = \frac{c_0}{2}$, получаем выражение для *времени полупревращения*:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{4}{2c_0^2} - \frac{1}{2c_0^2} \right) \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}. \quad (4.46)$$

В реакциях третьего порядка время полупревращения обратно пропорционально квадрату концентрации исходных веществ. Видно, что константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность (время⁻¹ · конц⁻²), например, л²/моль² · с.

Уравнения (4.45) и (4.46) получаются также и в том случае, если реагируют разные частицы, согласно вышеприведенным реакциям, с одинаковыми концентрациями ($c_A = c_B = c_C$).

Аналогичным способом, как это было сделано для реакции второго порядка, можно получить итоговое выражение при неравных друг другу исходных концентрациях реагирующих веществ:

$$\frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right] = k \cdot \tau. \quad (4.47)$$

Аналитические интегральные уравнения, описывающие изменение концентраций исходных веществ от времени, размерности констант скоростей и выражения для времени полупревращения, полученные для реакций различных порядков, сведены в табл. 4.1.

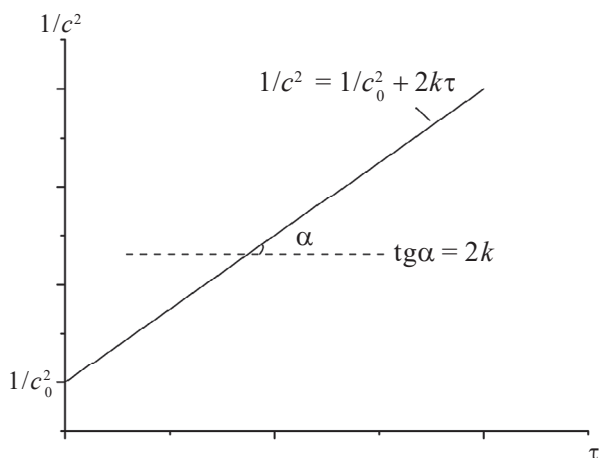


Рис. 4.5. Зависимость квадрата обратной концентрации исходного вещества от времени для реакции третьего порядка

Т а б л и ц а 4.1

**Кинетические уравнения односторонних реакций
различных порядков**

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Размерность константы скорости	$\tau_{1/2}$
0	$c_0 - c = k \cdot \tau$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$
1	$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau$	с^{-1}	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$
3	$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau$	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}$

4.1.3. Способы определения порядков реакций

Исходными данными для кинетического анализа служат полученные в опыте *кинетические кривые*, отражающие зависимость изменения концентрации исходных веществ или продуктов реакции от времени (рис. 4.6). Применяемые в кинетике для этой цели методы условно можно разделить на *химические* и *физические*.

Химические методы сводятся к непосредственному измерению концентраций в ходе протекания реакции. Для этого из реакционного пространства через определенные промежутки времени отбирают небольшие пробы.

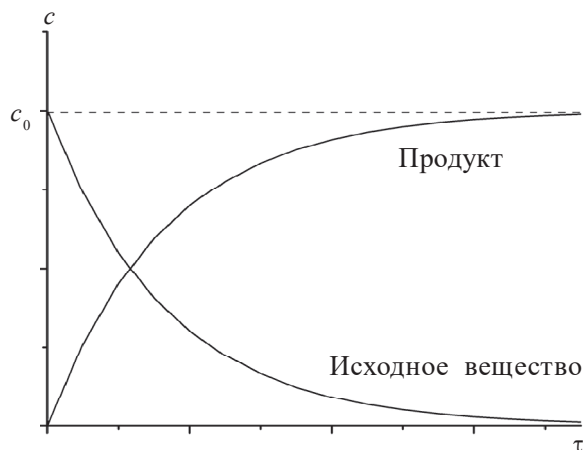


Рис. 4.6. Кинетические кривые

Путем быстрого охлаждения или химическими способами резко замедляют протекающие в них реакции и проводят химический анализ. Иногда реакцию начинают одновременно в нескольких термостатированных сосудах, через различные промежутки времени сосуды поочередно быстро охлаждают и анализируют состав смеси.

Более удобными являются *физические методы* контроля, поскольку они не нарушают течения реакции. Например, контроль за ходом процесса (изменением концентрации реагирующих веществ или продуктов) можно проводить по поглощению света определенной длины волны, по вращению плоскости поляризации, по электропроводности и т. д. Если реакция идет в газовой фазе и сопровождается изменением числа молей участников, то необходимые сведения можно получить из измерений давления или объема при условии, что реакция протекает при постоянном давлении.

Указанные методы применимы к сравнительно медленно протекающим реакциям, в которых заметные количества продукта образуются за секунды, минуты или даже часы. Для изучения скоростей быстрых реакций, завершающихся в течение миллисекунд или быстрее, используются специальные методы (релаксации, импульсного фотолиза, струйные методы).

Для реакции



зависимость скорости от концентрации исходных веществ описывается выражением

$$\omega = k \cdot c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot \dots, \quad (4.49)$$

где n_1, n_2, \dots — порядок реакции по компонентам A_1, A_2 и т. д.

Общий порядок реакции равен сумме порядков реакции по отдельным исходным веществам:

$$n = n_1 + n_2 + \dots \quad (4.50)$$

Обычно сначала определяют порядок реакции по отдельным компонентам, а потом общий порядок по уравнению (4.50). Для того чтобы скорость реакции в уравнении (4.49) зависела только от концентрации одного из исходных веществ, используют способ избыточных концентраций.

Способ избыточных концентраций. Эксперимент проводят сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества A_2 по сравнению с веществом A_1 взята в большом избытке, тогда при протекании реакции можно считать, что изменяется только концентрация вещества A_1 , а концентрация вещества A_2 остается практически постоянной, и она может быть внесена в константу. Тогда уравнение (4.49) примет вид:

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = k' \cdot c_1^{n_1}. \quad (4.51)$$

Затем проводим реакцию при большом избытке вещества A_1 по сравнению с веществом A_2 . Тогда уравнение (4.49) преобразуется к виду:

$$-\frac{dc_2}{d\tau} = k'' \cdot c_2^{n_2}. \quad (4.52)$$

Таким образом, метод избыточных концентраций позволяет уменьшить число неизвестных в исходном кинетическом уравнении.

Далее определяем порядок реакции по данному исходному веществу одним из перечисленных ниже способов и рассчитываем общий порядок реакции по формуле (4.50).

Способы определения частных порядков подразделяются на *дифференциальные* и *интегральные*.

Дифференциальные способы. Данные способы сводятся к построению зависимостей концентрации компонентов от времени (кинетические кривые) и проведению графического дифференцирования путем построения касательных в разных точках кинетической кривой (рис. 4.7, а). Тангенсы углов

наклона касательных равны производным от концентрации по времени $\left(\frac{dc}{d\tau}\right)$,

т. е. скорости реакции по данному веществу ω в данный момент времени. Полученные результаты представляют в логарифмических координатах $\lg \omega = f(\lg c)$. Если прологарифмировать уравнение $\omega = k \cdot c^n$, получим:

$$\lg \omega = \lg k + n \cdot \lg c. \quad (4.53)$$

График зависимости $\lg \omega$ от $\lg c$ должен быть прямой (рис. 4.7, б), тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по данному компоненту, а отрезок, отсекаемый на оси ординат (при $c = 1$, а $\lg c = 0$), дает значение $\lg k$.

При таком расчете порядок по данному веществу может получиться и нецелочисленным. Если экспериментальные точки не располагаются на прямой, это указывает на то, что уравнение (4.53) не соответствует опытным данным, и зависимость скорости реакции от концентрации более сложная, чем простой степенной закон.

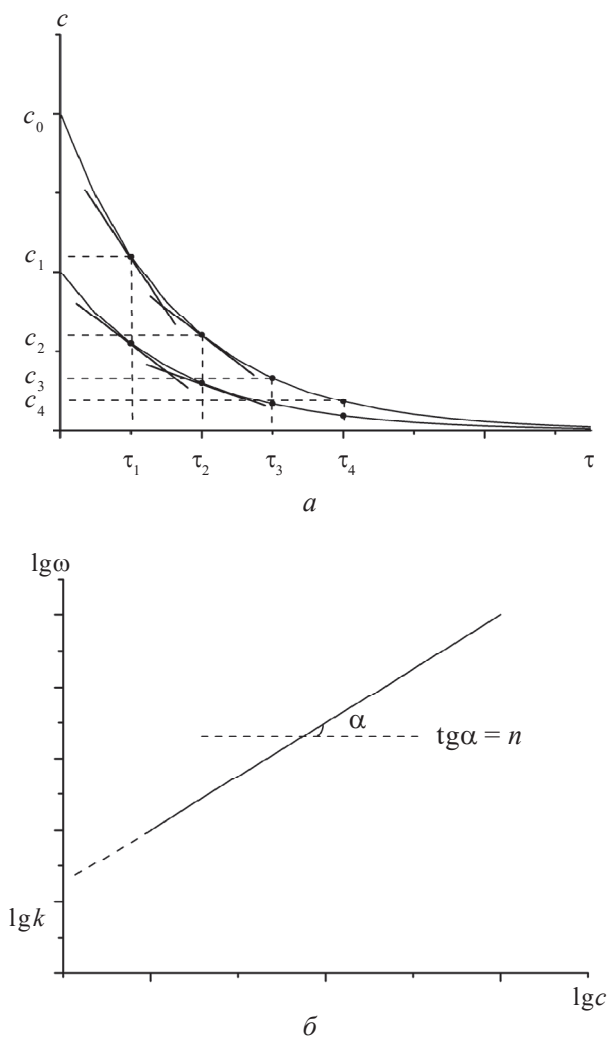


Рис. 4.7. Кинетические кривые (а) и логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации (б)

Предложенный метод может быть модифицирован. Вместо построения одной кинетической кривой на протяженном участке времени (см. рис. 4.7, а) и определения скоростей в различные моменты времени можно воспользоваться определением начальных скоростей реакции (ω_0) при использовании

различных начальных концентраций (c_0). Дальнейший анализ результатов проводят по аналогичному уравнению

$$\lg \omega_0 = \lg k + n \cdot \lg c_0. \quad (4.54)$$

Основной недостаток графического дифференцирования заключается в большой погрешности при оценке тангенсов углов наклона касательных в разных точках кинетической кривой и, следовательно, большой погрешности при оценке скорости реакции. В современных условиях для экспериментальных точек кинетической кривой подбирают сглаживающее уравнение, которое можно аналитически продифференцировать и рассчитать скорость реакции в различные моменты времени.

Интегральные способы. Способ подстановки применяется только в случае целочисленных значений порядка реакции по данному веществу.

В п. 4.1.2 нами были получены интегральные выражения для расчета концентраций исходного вещества от времени для реакций различных порядков:

$$c_0 - c = k_0 \cdot \tau \quad \text{при } n = 0, \quad (4.55)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 \cdot \tau \quad \text{при } n = 1, \quad (4.56)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 \cdot \tau \quad \text{при } n = 2, \quad (4.57)$$

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k_3 \cdot \tau \quad \text{при } n = 3. \quad (4.58)$$

Последовательно подставляя в эти уравнения опытные значения концентрации исследуемого вещества в разные моменты времени протекания реакции, вычисляют значение k . Если использование одного из этих уравнений дает постоянное значение константы скорости для различных концентраций в соответствующие моменты времени, то реакция имеет порядок, для которого выведено это уравнение.

Часто более удобным бывает графическая проверка применимости кинетических уравнений.

Перепишем уравнения (4.55)–(4.58) в виде:

$$c = c_0 - k_0 \cdot \tau \quad \text{при } n = 0, \quad (4.59)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 \cdot \tau \quad \text{при } n = 1, \quad (4.60)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 \cdot \tau \quad \text{при } n = 2, \quad (4.61)$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2 \cdot k_3 \cdot \tau \quad \text{при } n = 3. \quad (4.62)$$

По приведенным уравнениям видно, что график зависимости концентрации рассматриваемого исходного вещества от времени будет выражаться прямой линией в разных координатах в зависимости от порядка по данному веществу: при $n = 0$ – в координатах $c = f(\tau)$; при $n = 1$ – в координатах $\ln c = f(\tau)$; при $n = 2$ – в координатах $\frac{1}{c} = f(\tau)$; при $n = 3$ – в координатах $\frac{1}{c^2} = f(\tau)$.

Если опытные данные не удовлетворяют ни одному из уравнений для целочисленных значений n , то это может означать, что реакция характеризуется более сложным кинетическим уравнением.

Способ определения по времени полупревращения. Подставляя в уравнения (4.55)–(4.58) $c = \frac{c_0}{2}$, получаем:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k_0} \quad \text{при } n = 0, \quad (4.63)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{при } n = 1, \quad (4.64)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot c_0} \quad \text{при } n = 2, \quad (4.65)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 \cdot c_0^2} \quad \text{при } n = 3. \quad (4.66)$$

Для определения порядка проводят опыты с разными начальными концентрациями и находят соответствующие значения времени, за которое концентрация исходного вещества уменьшилась в два раза. Подставляя в уравнения (4.63) – (4.66) исходные концентрации исследуемого вещества и соответствующее время полупревращения, вычисляют значение константы скорости k . Если использование одного из этих уравнений дает постоянное значение k , то реакция имеет соответствующий порядок. Отметим, что при $n = 1$ время полупревращения не будет зависеть от начальной концентрации исследуемого вещества.

Если порядок реакции нецелочисленный, то удобно получить обобщенное выражение для времени полупревращения при любом порядке n .

Разделив переменные в уравнение (4.51), получим:

$$-\frac{dc}{c^n} = k \cdot d\tau. \quad (4.67)$$

Интегрирование выражения (4.67) и подстановка пределов интегрирования при произвольном фиксированном значении n дает:

$$\int_{c_0}^{\frac{c_0}{2}} -\frac{dc}{c^n} = \int_0^{\tau_{1/2}} k \cdot d\tau, \quad (4.68)$$

$$\frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{2^{n-1}}{c_0^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = k \cdot \tau_{1/2}. \quad (4.69)$$

Преобразуя выражение (4.69), получим:

$$\frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}} = (n-1) \cdot k \cdot \tau_{1/2}. \quad (4.70)$$

Прологарифмируем уравнение (4.70) для изучаемой реакции при двух различных значениях c_0 и $\tau_{1/2}$ и вычтем из первого уравнения второе:

$$\begin{cases} \lg(2^{n-1} - 1) - (n-1)\lg c'_0 = \lg(n-1) + \lg k + \lg \tau'_{1/2} \\ \lg(2^{n-1} - 1) - (n-1)\lg c''_0 = \lg(n-1) + \lg k + \lg \tau''_{1/2} \end{cases}$$

$$(n-1) \cdot (\lg c''_0 - \lg c'_0) = \lg \tau'_{1/2} - \lg \tau''_{1/2}. \quad (4.71)$$

Выразим из (4.71) порядок реакции по исследуемому веществу:

$$n = \frac{\lg(\tau'_{1/2} / \tau''_{1/2})}{\lg(c''_0 / c'_0)} + 1. \quad (4.72)$$

Таким образом, измерив время полупревращения для двух различных начальных концентраций, можно рассчитать порядок реакции.

4.2. Кинетика сложных реакций

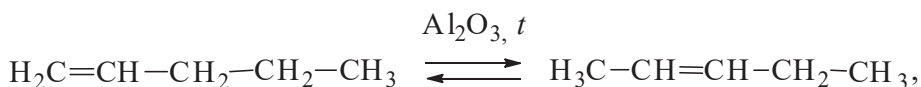
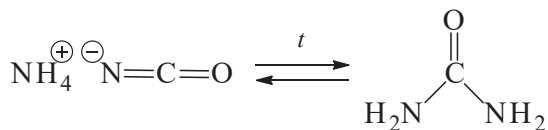
4.2.1. Двусторонние (обратимые) реакции

Все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких типов простейших сложных реакций, а именно двусторонних (обратимых), параллельных и последовательных реакций. Скорость всего процесса зачастую является сложной функцией скоростей отдельных стадий. При анализе кинетики сложных реакций обычно принимают, что каждая отдельная стадия протекает независимо от других.

Обратимыми называют реакции, в которых, наряду с превращением исходных веществ в продукты, с заметной скоростью протекает и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества.

Такие реакции идут до достижения состояния равновесия. По сути, все реакции являются обратимыми, вопрос лишь в том, как соотносятся между собой концентрации реагентов и продуктов реакции в состоянии равновесия.

К *обратимым* реакциям относятся, например, изомерные превращения в различных классах органических соединений:



процесс синтеза аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ и многие другие.

Рассмотрим простейший случай обратимой реакции, в которой и прямая, и обратная реакции описываются кинетическими уравнениями первого порядка:



где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной элементарных стадий соответственно.

Скорость протекания такой обратимой реакции будет равна разности скоростей прямой и обратной элементарных реакций:

$$\omega = \omega_1 - \omega_{-1} = k_1 \cdot c_{\text{A}} - k_{-1} \cdot c_{\text{B}}, \quad (4.74)$$

где ω_1 и ω_{-1} – скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Обозначим начальные концентрации веществ А и В как a и b соответственно, а количество вещества А, претерпевшего превращение ко времени τ , как x . Тогда текущие концентрации веществ А и В равны: $c_{\text{A}} = a - x$ и $c_{\text{B}} = b + x$, и уравнение (4.74) примет вид:

$$\omega = k_1 \cdot (a - x) - k_{-1} \cdot (b + x). \quad (4.75)$$

При достижении состояния равновесия скорости прямой и обратной реакций выравниваются:

$$\omega_1 = \omega_{-1} \text{ и } k_1 \cdot (a - x_{\infty}) = k_{-1} \cdot (b + x_{\infty}), \quad (4.76)$$

где x_{∞} – изменение концентрации через достаточно большой промежуток времени после начала реакции, когда система достигает состояния равновесия.

Простое преобразование уравнения (4.76) показывает, что отношение констант скоростей прямой и обратной реакций представляет собой константу равновесия соответствующей обратимой реакции:

$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{[B]}{[A]}. \quad (4.77)$$

Учитывая, что скорость реакции $\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}$, выражение (4.75) принимает вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x) - k_{-1} \cdot (b + x). \quad (4.78)$$

Преобразуя выражение (4.78), получим:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot a - k_1 x - k_{-1} \cdot b - k_{-1} x = k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b - x(k_1 + k_{-1}). \quad (4.79)$$

Вынося $(k_1 + k_{-1})$ за скобки, выражение (4.79) преобразуем к виду:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_{-1}) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} - x \right) = (k_1 + k_{-1}) \cdot (L - x), \quad (4.80)$$

где $L = \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}}$ представляет собой совокупность нескольких констант.

Физический смысл константы L можно понять из анализа уравнения (4.80).

При $\tau \rightarrow \infty$ скорость реакции стремится к нулю: $\frac{dx}{d\tau} \rightarrow 0$. Так как в правой части уравнения (4.80) сумма констант скоростей прямой и обратной реакций (первая скобка) не может быть равна нулю, то, следовательно, к нулю должен стремиться второй множитель (вторая скобка). Это приводит к тому, что $L = x_\infty$, т. е. соответствует количеству вещества, претерпевшего превращение от начала реакции до достижения состояния равновесия.

Разделив числитель и знаменатель на k_{-1} и учитывая соотношение (4.77), можно преобразовать соотношение для L к виду:

$$L = \frac{K_p \cdot a - b}{K_p + 1}. \quad (4.81)$$

Разделив переменные в уравнении (4.80), получим:

$$\frac{dx}{L - x} = (k_1 + k_{-1}) \cdot d\tau. \quad (4.82)$$

Интегрирование выражения (4.82) дает:

$$\int_0^x \frac{dx}{L-x} = \int_0^\tau (k_1 + k_{-1}) \cdot d\tau, \quad (4.83)$$

$$-\ln(L-x) + \ln L = (k_1 + k_{-1}) \cdot \tau \Rightarrow \ln \frac{L}{L-x} = (k_1 + k_{-1}) \cdot \tau. \quad (4.84)$$

Изменение концентрации участников реакции показано на рис. 4.8.

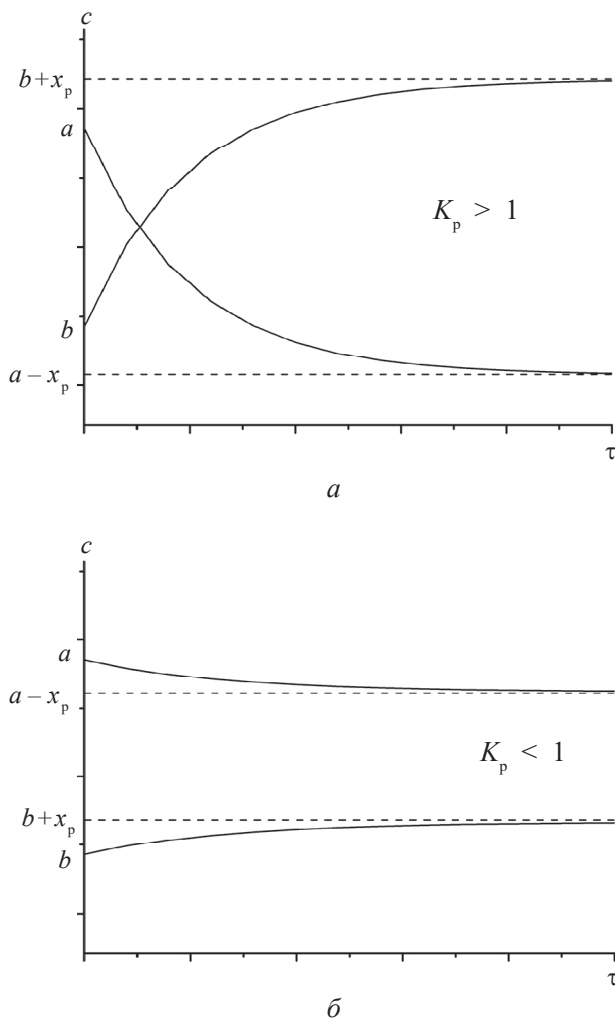


Рис. 4.8. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка

При экспериментальном изучении кинетики обратимых реакций используют *метод релаксации*.

Р е л а к с а ц и е й называют постепенный переход системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия. Скорость релаксации характеризуется временем t , за которое измеряемая характеристика изменяется в несколько раз. В зависимости от типа процесса время релаксации может иметь разные значения: от 10^{-18} с – для сверхбыстрых процессов до 10^6 лет – для очень медленных.

В *методе релаксации* реагирующую систему первоначально приводят в состояние равновесия при определенных условиях. Затем быстро изменяют один из параметров (например, температуру или давление) и следят за эволюцией системы в сторону нового состояния равновесия.

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}, \quad (4.85)$$

и уравнение (4.84) можно записать как

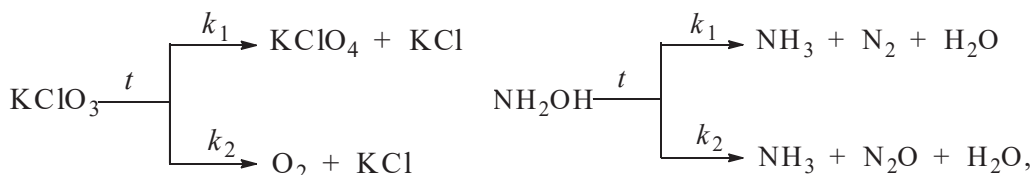
$$\ln \frac{L}{L - x} = \frac{\tau}{t}. \quad (4.86)$$

Для быстрых ионных реакций в растворах используют метод температурного скачка, заключающийся в том, что через ячейку с раствором разряжают высоковольтный конденсатор. Таким образом можно повысить температуру на 2–10 °С за 10^{-6} с. За изменением состава следят по электропроводности или спектрофотометрически. Это позволяет измерять время релаксации от 1 до 10^{-6} с.

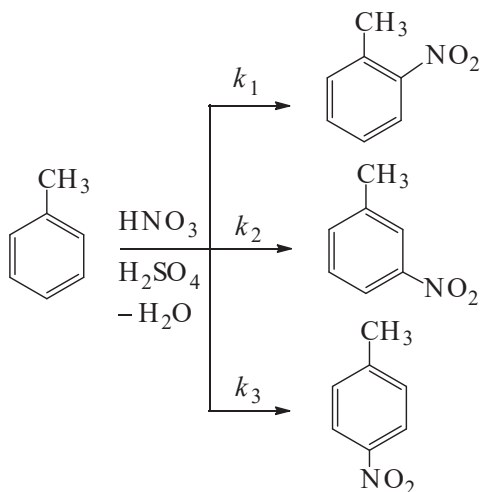
4.2.2. Параллельные односторонние реакции

П а р а л л е л ь н ы м и называют такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух и более направлениях. Здесь мы будем рассматривать параллельные *независимые* реакции. **Н е з а в и с и м ы м и** реакциями являются такие, скорости которых при прочих равных условиях не зависят от того, протекают ли они изолированно друг от друга или в одном реакционном пространстве. Если протекание одной из реакций будет влиять на скорость другой, то такие реакции называются *сопряженными*, и о них будет рассказано в п. 4.2.3.

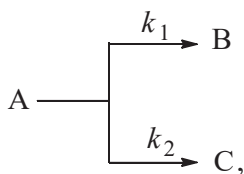
Примерами независимых параллельных реакций могут служить разложение бертолетовой соли и гидроксилamina:



нитрование толуола, при котором получается смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-нитротолуола:



Рассмотрим гомогенную реакцию в закрытой системе, когда вещество А одновременно претерпевает мономолекулярное превращение в вещества В и С, причем обе параллельные элементарные односторонние реакции имеют первый порядок по исходному веществу А:



где k_1 и k_2 – константы скорости первой и второй реакции соответственно.

Запишем выражения для скоростей обеих реакций:

$$\omega_1 = -\frac{d(a - x_1)}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x), \quad (4.87)$$

$$\omega_2 = -\frac{d(a - x_2)}{d\tau} = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot (a - x), \quad (4.88)$$

где x_1 и x_2 – концентрация веществ В и С соответственно к моменту времени τ ; a – исходная концентрация вещества А; $x = x_1 + x_2$ – убыль вещества А к моменту времени τ .

Общая скорость расходования вещества А равна сумме скоростей реакций по обоим направлениям:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} \Rightarrow \frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x) + k_2 \cdot (a - x). \quad (4.89)$$

Преобразуем выражение (4.89) к виду

$$\frac{dx}{d\tau} = (a - x) \cdot (k_1 + k_2). \quad (4.90)$$

Разделив переменные в уравнении (4.90), получим:

$$\frac{dx}{(a - x)} = (k_1 + k_2) \cdot d\tau. \quad (4.91)$$

Интегрирование выражения (4.91) дает:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)} = \int_0^\tau (k_1 + k_2) \cdot d\tau, \quad (4.92)$$

$$-\ln(a - x) + \ln a = (k_1 + k_2) \cdot \tau \Rightarrow \ln \frac{a}{a - x} = (k_1 + k_2) \cdot \tau. \quad (4.93)$$

Форма полученного уравнения совпадает с такой для простой реакции первого порядка с той лишь разницей, что на месте константы скорости стоит сумма констант скоростей параллельных реакций.

Для получения еще одного уравнения связи констант скоростей k_1 и k_2 разделим уравнение (4.87) на (4.88):

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.94)$$

Интегрирование выражения (4.94) после разделения переменных в пределах от 0 до x_1 и x_2 дает:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.95)$$

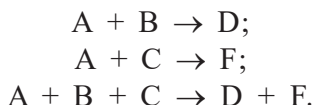
Таким образом, соотношение концентраций продуктов параллельных реакций в любой момент времени постоянно и соответствует отношению констант скоростей этих реакций.

Кинетические кривые для рассмотренного случая показаны на рис. 4.9.

4.2.3. Сопряженные реакции

Особую группу представляют собой **с о п р я ж е н н ы е р е а к ц и и**, когда самопроизвольно идущая в системе реакция вызывает протекание другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой. Это явление называется химической индукцией.

Сопряженные реакции можно представить в виде схемы:



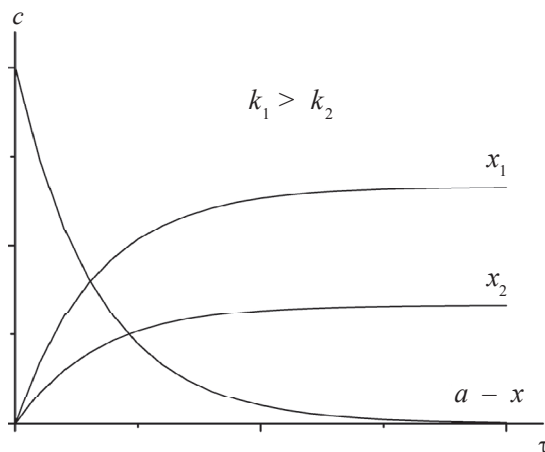


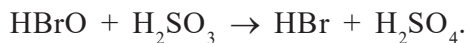
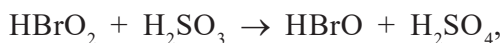
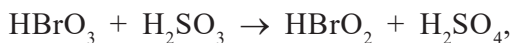
Рис. 4.9. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка

При взаимодействии веществ А и В образуется вещество D. Вещество А не взаимодействует с веществом С в отсутствие вещества В, а при одновременном взаимодействии веществ А, В и С в качестве продуктов реакции образуются вещества D и F. Таким образом, вещество В, реагируя с веществом А, вызывает реакцию между А и С.

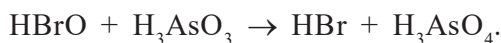
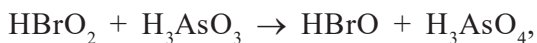
Вещество А, участвующее в обеих реакциях, называется *актором*; вещество В, реагирующее с актором и индуцирующее реакцию А с С, называется *индуктором*. Вещество С, взаимодействие которого с актором возможно только при наличии химической индукции, называется *акцептором*.

Примером сопряженных реакций может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO_3 окисляет H_2SO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . При действии HBrO_3 на смесь H_2SO_3 и H_3AsO_3 окисляются обе кислоты. Причины такого поведения можно объяснить при рассмотрении механизмов протекания соответствующих процессов.

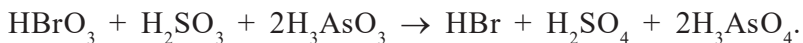
Процесс окисления H_2SO_3 идет по стадиям:



Промежуточные вещества HBrO_2 и HBrO окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой:



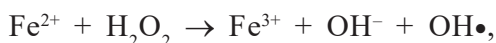
Суммарная реакция:



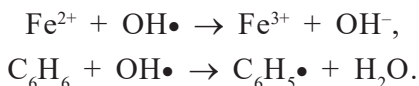
В рассмотренной реакции HBrO_3 – актор, H_2SO_3 – индуктор, H_3AsO_3 – акцептор.

Еще одним примером сопряженных реакций являются реакции окисления пероксидом водорода бензола или йодоводорода, которые могут идти лишь в том случае, если параллельно с ними протекает реакция окисления пероксидом водорода двухвалентного железа.

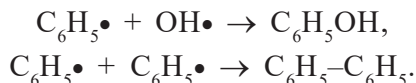
Механизм реакции окисления бензола пероксидом водорода следующий: на первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



Происходит также рекомбинация радикалов:



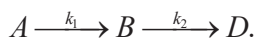
Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\bullet$.

Количественной характеристикой эффективности химической индукции является *степень индукции*, равная отношению скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора:

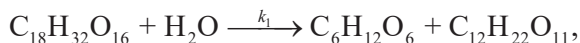
$$I = \frac{\omega_{\text{акцептора}}}{\omega_{\text{индуктора}}} = \frac{\Delta c_{\text{акцептора}}}{\Delta c_{\text{индуктора}}}. \quad (4.96)$$

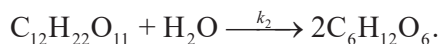
4.2.4. Односторонние последовательные реакции

Многие сложные реакции состоят из нескольких *последовательных* элементарных стадий. При этом промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходуются в последующей:



Примером *последовательных* реакций является гидролиз трисахаридов, протекающий в две последовательные стадии. В первой получают дисахарид и моносахарид, а во второй дисахарид расщепляется до моносахарида:





В общем случае число стадий может быть больше двух. Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений, которая может быть решена методами численного интегрирования. В аналитической форме можно получить решение только для совокупности последовательных односторонних реакций *первого* порядка.

Обозначим концентрации веществ А, В и D в момент времени τ через:

$a - x$ – концентрация вещества А;

x – уменьшение концентрации вещества А и количество образовавшегося вещества В;

$x - y$ – концентрация вещества В;

y – концентрация вещества D.

Запишем выражения для скорости первой и второй реакции:

$$\omega_1 = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = k_1(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x), \quad (4.97)$$

$$\omega_2 = \frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y). \quad (4.98)$$

Разделив переменные в уравнении (4.97), получим:

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 \cdot d\tau. \quad (4.99)$$

Интегрирование выражения (4.99) дает:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^\tau k_1 \cdot d\tau \Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = k_1 \cdot \tau. \quad (4.100)$$

Выразим из уравнения (4.100) x :

$$\frac{a}{a-x} = e^{k_1 \cdot \tau} \Rightarrow a-x = a \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \Rightarrow x = a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}). \quad (4.101)$$

Подставим выражение для x в уравнение (4.98):

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_2 \cdot y. \quad (4.102)$$

Для решения данного дифференциального уравнения временно приравняем один из его членов к нулю:

$$\frac{dy}{d\tau} = -k_2 \cdot y. \quad (4.103)$$

Интегрирование уравнения (4.103) дает:

$$\int \frac{dy}{y} = - \int k_2 \cdot d\tau \Rightarrow \ln y = -k_2 \cdot \tau + \ln z, \quad (4.104)$$

где константа интегрирования, обозначенная $\ln z$, не является истинной константой, а зависит от времени вследствие того, что первое слагаемое правой части уравнения (4.102) было приравнено к нулю. Для того чтобы найти константу интегрирования $\ln z$, выразим из уравнения (4.104) y :

$$y = z \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}, \quad (4.105)$$

и проделаем обратную интегрированию процедуру, т. е. продифференцируем уравнение (4.105) по времени (учитывая, что z является некоторой функцией времени):

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - z \cdot k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}. \quad (4.106)$$

Используя уравнение (4.105), выражение (4.106) можно преобразовать к виду:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot y. \quad (4.107)$$

Из уравнений (4.107) и (4.102) следует:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot y &= k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_2 \cdot y, \\ \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} &= k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}). \end{aligned} \quad (4.108)$$

Разделим переменные в уравнении (4.108):

$$dz = k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) \cdot e^{k_2 \cdot \tau} \cdot d\tau \Rightarrow dz = k_2 \cdot a \cdot (e^{k_2 \cdot \tau} - e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau}) \cdot d\tau. \quad (4.109)$$

Интегрирование уравнения (4.109) дает:

$$\begin{aligned} \int dz &= \int k_2 \cdot a \cdot e^{k_2 \cdot \tau} \cdot d\tau - \int k_2 \cdot a \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} \cdot d\tau, \\ z &= k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2} \cdot e^{k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} + \text{const}. \end{aligned} \quad (4.110)$$

В данном случае константа интегрирования уже является истинной константой, не зависящей от времени. Подставим уравнение (4.110) в (4.105):

$$y = e^{-k_2 \cdot \tau} \cdot (k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2} \cdot e^{k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} + \text{const}),$$

$$y = a - \frac{k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + \text{const} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}. \quad (4.111)$$

В заключение осталось лишь определить константу интегрирования в уравнении (4.111). Для этого воспользуемся граничными условиями. В момент времени $\tau = 0$ концентрация вещества D равна нулю ($y = 0$), тогда:

$$\text{const} = -a + \frac{k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} = \frac{-a \cdot k_2 + a \cdot k_1 + k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1}. \quad (4.112)$$

С учетом уравнения (4.112) получим выражение для концентрации вещества D:

$$\begin{aligned} y &= a - \frac{k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}, \\ y &= a \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right). \end{aligned} \quad (4.113)$$

Чтобы получить выражение для концентрации промежуточного продукта В ($x - y$), воспользуемся уравнениями (4.101) и (4.113):

$$\begin{aligned} x - y &= a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - a \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right), \\ x - y &= a \cdot \left(1 - e^{-k_1 \cdot \tau} - 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right), \\ x - y &= a \cdot \left(-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} - 1 \right) \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right), \\ x - y &= a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}). \end{aligned} \quad (4.114)$$

На рис. 4.10 показано изменение количества вещества А (кривая 1), В (кривая 2) и D (кривая 3) по мере протекания реакции.

Прохождение кривой 2 через максимум означает, что сначала скорость образования промежуточного вещества В превышает скорость его расходования, а затем соотношение этих скоростей изменяется на противоположное. Координаты этого максимума (τ_{\max} , $c_{B\max}$) легко определяются из условия $\frac{dc_B}{d\tau} = 0$:

$$\frac{d(x - y)}{d\tau} = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}}) = 0. \quad (4.115)$$

Поскольку множитель $a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ не может быть равен нулю: $a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \neq 0$, тогда нулю следует приравнять выражение в скобках:

$$-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}} = 0. \quad (4.116)$$

Решим уравнение (4.116) относительно τ_{\max} :

$$k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}} = k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}} \Rightarrow \frac{e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}}}{e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}}} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau_{\max}} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow$$

$$(k_2 - k_1) \cdot \tau_{\max} = \ln \frac{k_2}{k_1}; \quad \tau_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (4.117)$$

Подставляя уравнение (4.117) в (4.114), находим концентрацию В в точке максимума:

$$c_B^{\max} = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{\frac{-k_1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{\frac{-k_2}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} \right). \quad (4.118)$$

Введем новую переменную $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$. После преобразований получаем:

$$c_B^{\max} = a \cdot \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \left(e^{-\frac{\ln \gamma}{\gamma - 1}} - e^{-\frac{\gamma \ln \gamma}{\gamma - 1}} \right) \quad \text{и} \quad \tau_{\max} = \frac{1}{k_1(\gamma - 1)} \cdot \ln \gamma. \quad (4.119)$$

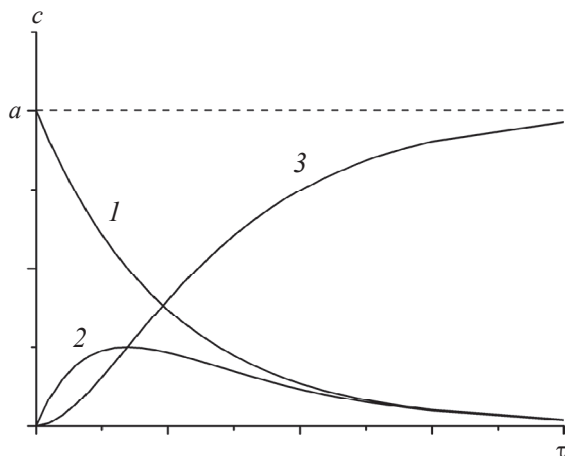


Рис. 4.10. Концентрации участников последовательных реакций первого порядка:

1 — исходное вещество А; 2 — промежуточный продукт В; 3 — продукт реакции D

Из уравнения (4.119) следует, что концентрация промежуточного вещества В в точке максимума на кинетической кривой зависит только от $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ и не зависит от абсолютного значения констант скоростей стадий.

Однако местоположение максимума на оси времени при неизменном отношении $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ и уменьшении абсолютного значения обеих констант k_1 и k_2

смещается в сторону больших времен. В этом несложно убедиться, если в уравнение (4.117) подставить следующие пары значений констант скоростей: $k_1 = 10, k_2 = 100$; $k_1 = 1, k_2 = 10$ или $k_1 = 0.1, k_2 = 1$.

Исследуем кинетическую кривую для конечного продукта (вещество D) на перегиб. В точке перегиба $\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = 0$:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = a \cdot \left(\frac{-k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right), \quad (4.120)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = a \cdot \left(\frac{k_1 \cdot k_2^2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\text{пер}}} - \frac{k_2 \cdot k_1^2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\text{пер}}} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = a \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} (k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\text{пер}}} - k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\text{пер}}}) = 0. \quad (4.121)$$

Поскольку множитель перед скобкой в уравнении (4.121) не может быть равен нулю: $a \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \neq 0$, следовательно:

$$k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\text{пер}}} - k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\text{пер}}} = 0. \quad (4.122)$$

Решим уравнение (4.122) относительно $\tau_{\text{пер}}$:

$$k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\text{пер}}} = k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\text{пер}}} \Rightarrow \frac{e^{-k_1 \cdot \tau_{\text{пер}}}}{e^{-k_2 \cdot \tau_{\text{пер}}}} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau_{\text{пер}}} = \frac{k_2}{k_1},$$

$$\tau_{\text{пер}} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (4.123)$$

Сравнивая уравнения (4.123) и (4.119), можно констатировать, что перегиб на зависимости концентрации для конечного продукта D реализуется в тот же момент времени, что и максимум для концентрации промежуточного продукта В. При малых отношениях k_2/k_1 начальная часть кривой 3

практически совпадает с осью абсцисс. Этот период развития процесса называется *периодом индукции*.

В связи со сложностью точного анализа последовательных реакций в химической кинетике используются *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 веществ малы, то их можно считать *стационарными*, т. е. не меняющимися в течение всего процесса.

Это приближение достаточно хорошо выполняется, если промежуточные продукты обладают высокой реакционной способностью ($k_2 \gg k_1$), что наблюдается, в частности, в каталитических и цепных реакциях. Как отмечалось выше, увеличение отношения k_2/k_1 приводит к смещению местоположения максимума зависимости концентрации промежуточного вещества В в сторону больших времен. При этом форма максимума становится все более размытой, что позволяет выделить достаточно продолжительный отрезок времени, когда концентрация вещества В остается примерно постоянной. 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 называется *стационарным* (точнее его называют *квазистационарным*, так как концентрации участников процессов изменяются).

Проиллюстрируем применение метода стационарных концентраций в случае двух последовательных реакций первого порядка. Кинетические уравнения имеют вид:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A; \quad \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B; \quad \frac{dc_D}{d\tau} = k_2 \cdot c_B. \quad (4.124)$$

Используя условие квазистационарности, получим:

$$k_1 \cdot c_A \approx k_2 \cdot c_B. \quad (4.125)$$

Концентрация вещества В остается практически неизменной во времени (скорости образования и разложения примерно одинаковы).

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_2 \cdot c_B \approx k_1 \cdot c_A. \quad (4.126)$$

В результате скорость сложного процесса будет определяться скоростью наиболее медленной первой стадии и зависеть только от одной из констант скоростей – от k_1 . Отметим, что такой же результат получается из точного решения системы дифференциальных уравнений при условии $k_2 \gg k_1$.

4.3. Влияние температуры на скорость протекания реакции

Скорость большинства реакций *увеличивается* с ростом температуры, так как при этом возрастает скорость движения реагирующих частиц, частота их столкновений, энергия сталкивающихся частиц и, как следствие, увеличивается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Из величин, входящих в выражение для скорости химической реакции, от температуры зависит только константа скорости. Концентрация не зависит от нее, а порядок реакции при не слишком большом изменении температуры обычно не меняется. Поэтому анализируя влияние температуры на скорость химической реакции, можно рассматривать влияние температуры на константу скорости.

Для количественного описания влияния температуры в химической кинетике используют два основных соотношения – *правило Вант-Гоффа* и *уравнение Аррениуса*.

П р а в и л о В а н т - Г о ф ф а заключается в том, что при увеличении температуры на каждые 10 °С скорость гомогенной реакции увеличивается в 2÷4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры по степенному закону:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \quad \text{или} \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.127)$$

где γ – температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2\div 4$). Значения γ для некоторых реакций приведены в табл. 4.2.

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Т а б л и ц а 4.2

Примеры температурных коэффициентов реакций

Реакция	Фаза	Порядок	Температурный интервал, °С	γ
$\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$	Раствор	II	10–45	1.9
$\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	Раствор	III	10–32	2.4
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow$	Газ	II	283–293	2.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	Раствор	I	25–55	3.6
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	Газ	I	0–65	3.8

Более точно зависимость константы скорости от температуры передает эмпирическое уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \frac{A}{T} + C, \quad (4.128)$$

где k – константа скорости реакции; A и C – некоторые постоянные. Согласно этому уравнению, $\ln k$ линейно зависит от обратной температуры ($1/T$). Постоянные A и C можно найти по экспериментальным значениям константы скорости при различных температурах.

Теоретический вывод уравнения Аррениуса сделан только для элементарных реакций. Но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также удовлетворительно подчиняется этому уравнению.

Рассмотрим реакцию первого порядка: $A \rightarrow \text{продукты}$. Аррениус предположил, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), которые образуются из обычных молекул при поглощении ими энергии (E). Кроме того, предполагается, что между активными и обычными молекулами устанавливается равновесие (активные частицы могут дезактивироваться), а образование продуктов реакции из активных молекул происходит необратимо:



Константа скорости превращения активных молекул в продукты (k_2), по Аррениусу, не зависит от температуры. Влияние температуры на скорость реакции сводится только к сдвигу равновесия $A \leftrightarrow A^*$ в ту или иную сторону.

Скорость реакции (4.129) определяется концентрацией активных молекул:

$$\omega = k_2 \cdot [A^*]. \quad (4.130)$$

При равновесии между A и A^* константа равновесия может быть записана следующим образом:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^*]}{[A]} = \frac{[A^*]}{c_A - [A^*]}, \quad (4.131)$$

где $[A^*]$ – равновесная концентрация активных молекул; c_A – концентрация A в процессе реакции. Поскольку равновесная концентрация активных молекул очень мала, выражение для константы равновесия можно упростить:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^*]}{c_A}. \quad (4.132)$$

Выразим $[A^*]$ из уравнения (4.132) и подставим в (4.130):

$$[A^*] = K_{\text{равн}} \cdot c_A \Rightarrow \omega = k_2 \cdot K_{\text{равн}} \cdot c_A. \quad (4.133)$$

Тогда константа скорости процесса равна:

$$k = k_2 \cdot K_{\text{равн}}. \quad (4.134)$$

Прологарифмируем выражение для константы скорости (4.134), с последующим дифференцированием его по температуре:

$$\ln k = \ln k_2 + \ln K_{\text{равн}} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_{\text{равн}}}{dT}. \quad (4.135)$$

С учетом того, что k_2 – величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением *изохоры Вант-Гоффа* для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_{\text{равн}}}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (4.136)$$

где ΔU – тепловой эффект процесса активации $A \rightarrow A^*$ при постоянном объеме, который называют энергией активации E_A ; R – универсальная газовая постоянная.

Проинтегрируем уравнение (4.136), считая $\Delta U = E_A$:

$$\int d \ln k = \int \frac{E_A}{RT^2} dT,$$

и полагая, что E_A не зависит от температуры, получим уравнение Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A, \quad (4.137)$$

где константа интегрирования представлена в логарифмической форме. Это уравнение может быть преобразовано к наиболее часто употребляемому виду уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (4.138)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A – энергия активации, характеризующая необходимый избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной. Энергия активации также не зависит от температуры. Для реакций между валентно-насыщенными молекулами значения энергий активации составляют 100–200 кДж/моль. Реакции между валентно-ненасыщенными атомами или радикалами происходят с энергиями

активации, близкими к нулю, реакции атомов/радикалов с молекулами идут с промежуточными значениями энергии активации 40–100 кДж/моль. В случае сложных реакций параметр E_A не имеет простого физического смысла и является некоторой функцией энергии активации отдельных стадий. Поэтому ее правильнее называть *эффективной энергией активации*, и еще ее называют аррениусовской, или опытной, энергией активации. Множитель A в случае сложных реакций также необходимо рассматривать как эмпирический параметр.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах по уравнению

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_A}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_A = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (4.139)$$

или более точно – по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого строят зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k = f(1/T)$ (рис. 4.11). Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_A/R$.

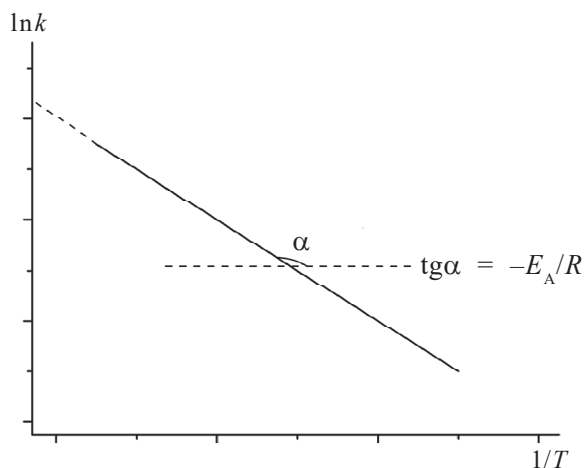


Рис. 4.11. Зависимость константы скорости от обратной температуры

4.4. Теоретические представления химической кинетики

4.4.1. Теория активных соударений

Теория активных соударений (ТАС) ставит задачу рассчитать скорость бимолекулярной элементарной реакции, протекающей в газовой фазе, опираясь на представления и математический аппарат молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Поскольку химическое взаимодействие между молекулами возможно только при их столкновении, то *скорость химической реакции* должна определяться числом столкновений молекул в единицу времени. Однако для любой реакции число таких столкновений настолько велико, что если бы каждое из них приводило к химическому акту, то реакции заканчивались бы за очень короткое время, практически мгновенно. Поскольку это не так, можно предположить, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к химическому превращению. Так появилась гипотеза С. Аррениуса о возможности химических превращений только «быстрых» молекул, обладающих при столкновении энергией, достаточной для разрыва межатомных связей. Гипотеза С. Аррениуса легла в основу теории активных соударений, развитой в работах *Траутца* (1916) и *Льюиса* (1918).

Основные положения ТАС

Очевидно, что условием химического взаимодействия двух частиц является необходимость их соприкосновения (столкновения) в пространстве.

Молекулярно-кинетическая теория газов позволяет рассчитать полное число столкновений за единицу времени в единице объема газовой смеси (1 см³) при данной температуре:

– между двумя одинаковыми молекулами:

$$z_0 = 2 \cdot D^2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot R \cdot T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n^2; \quad (4.140)$$

– между двумя разными по природе молекулами:

$$z_0 = D_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B, \quad (4.141)$$

где z_0 – количество столкновений; n – число молекул в 1 см³; D_{AB} – сумма радиусов молекул А и В; m – масса молекул.

В молекулярно-кинетической теории молекулы газа рассматриваются как упругие шары определенного диаметра, не испытывающие межмолекулярных притяжений. Однако в реальных системах взаимным притяжением сближающихся молекул пренебрегать нельзя. При подсчете числа столкновений необходимо учитывать эффективный диаметр молекул (σ).

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию: $A + B \rightarrow \text{продукты}$.

Пусть молекула А неподвижна, а молекула В движется в пространстве параллельно прямой, проходящей через центр молекулы А (рис. 4.12).

При отсутствии взаимодействия между молекулами А и В с молекулой А столкнутся все молекулы В, центры которых находятся внутри цилиндра, имеющего радиус D_{AB} :

$$r_A + r_B = D_{AB},$$

где r_A и r_B – радиусы молекул А и В соответственно.

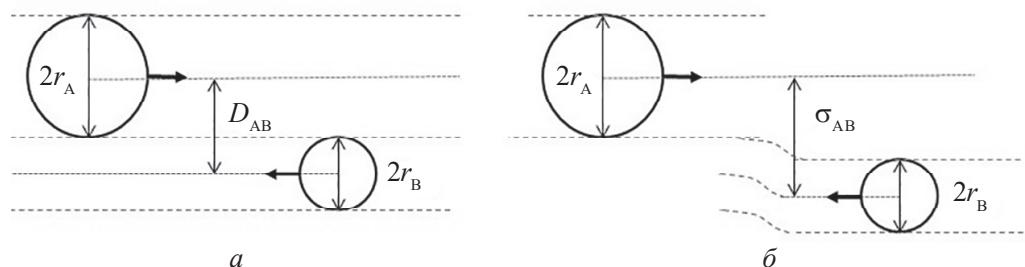


Рис. 4.12. Траектории движения идеальных (а) и реальных (б) молекул

При притяжении между молекулами А и В прямолинейные пути молекул В искривляются, в результате чего происходит столкновение молекул, центры которых изначально находились вне цилиндра с радиусом D_{AB} . Тогда эффективный радиус столкновения будет определяться неравенством

$$\sigma'_A + \sigma'_B = \sigma'_{AB} > D_{AB}.$$

При отталкивании молекул эффективный радиус столкновения будет меньше суммы радиусов:

$$\sigma''_A + \sigma''_B = \sigma''_{AB} < D_{AB},$$

где $\sigma'_A, \sigma'_B, \sigma''_A, \sigma''_B$ – эффективные радиусы молекул.

Таким образом, эффективный радиус молекул учитывает их взаимодействие. Эффективные радиусы можно определить независимым способом, например, по вязкости газов или плотности жидкостей и твердых тел.

С учетом вышесказанного выражение (4.141) для элементарной бимолекулярной реакции принимает вид:

$$z_0 = \sigma_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B, \quad (4.142)$$

где $\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$ – сумма эффективных радиусов молекул А и В; m_A и m_B – массы молекул А и В; n_A и n_B – число молекул в 1 см³; T – температура.

Если бы каждое столкновение приводило к химической реакции, то число столкновений в единицу времени в единичном объеме, по определению, соответствовало бы скорости химической реакции. Простое сравнение рассчитанных величин с опытными данными показывает, что значения экспериментально определенных скоростей реакции в несколько порядков раз меньше рассчитанного числа всех столкновений. Можно сделать вывод, что далеко не каждое столкновение приводит к химическому превращению. Важным для возможности протекания реакции считается условие достаточности энергии при соударении для преодоления отталкивания электронных оболочек и возникновения деформаций в атомах, приводящее к возникновению новых связей. Иными словами, реагирующие молекулы должны обладать некоторым *избыточным запасом энергии* по сравнению со средним значением для того, чтобы реакция произошла.

Распределение молекул по энергиям в простейшем случае можно описать классической *статистикой Больцмана*, согласно которой число частиц (N), обладающих энергией, которая больше некоторой средней энергии, равно:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (4.143)$$

где N_0 – общее число частиц в 1 см^3 .

Тогда число активных столкновений можно рассчитать по формуле

$$z = z_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (4.144)$$

где z_0 – полное число столкновений в 1 см^3 .

Подставляя формулу (4.142) в (4.144), получим выражение для числа активных соударений:

$$z = \sigma_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (4.145)$$

Если считать, что при активных столкновениях происходят химические превращения, то скорость реакции может быть записана как:

$$\omega = -\frac{dn_A}{d\tau} = z = \sigma_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (4.146)$$

величину E называют *истинной энергией активации*.

Скорость рассматриваемой бимолекулярной реакции согласно основному постулату химической кинетики выражается уравнением

$$\omega = k \cdot c_A \cdot c_B, \quad (4.147)$$

где k – константа скорости; c_A и c_B – концентрации веществ А и В.

Чтобы сопоставить записанные выше выражения для скорости химической реакции, необходимо сделать некоторые преобразования. В уравнении (4.146) скорость выражена через количество молекул, вступающих в реакцию в единицу времени в 1 см³, а в уравнении (4.147) она выражена через концентрации реагирующих веществ c_A и c_B (в моль/л):

$$n_A = c_A \cdot 10^{-3} \cdot N_A \quad \text{и} \quad n_B = c_B \cdot 10^{-3} \cdot N_A, \quad (4.148)$$

где n_A и n_B — число молекул А и В в 1 см³; N_A — постоянная Авогадро.

Тогда выражение для скорости реакции принимает вид:

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dn_A}{d\tau} \cdot \frac{1000}{N_A} = \frac{z}{N_A},$$

$$\omega = \sigma_{AB}^2 \cdot 10^{-3} \cdot N_A \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot c_A \cdot c_B \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (4.149)$$

Соотношение (4.149) является основным математическим выражением теории активных столкновений для бимолекулярной реакции.

Уравнение (4.149) показывает, что скорость элементарной реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$, как это следует из закона действующих масс, пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, а константа скорости может быть вычислена по формуле

$$k = \sigma_{AB}^2 \cdot 10^{-3} \cdot N_A \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (4.150)$$

Как видно из формулы (4.150), константа скорости определяется размерами молекул (σ_A , σ_B) и их массой (m_A и m_B). Чтобы выявить зависимость константы скорости k от температуры и сопоставить истинную энергию активации E в уравнении (4.150) с аррениусовской E_A , объединим постоянные величины в предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры:

$$\sigma_{AB}^2 \cdot 10^{-3} \cdot N_A \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} = \text{const}, \quad (4.151)$$

тогда

$$k = \text{const} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (4.152)$$

После логарифмирования уравнения (4.152):

$$\ln k = \ln(\text{const}) + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{R \cdot T}, \quad (4.153)$$

и дифференцирования уравнения (4.153) по температуре получим:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2 \cdot T} + \frac{E}{R \cdot T^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} \cdot R \cdot T}{R \cdot T^2}. \quad (4.154)$$

Сравнивая уравнение (4.154) с уравнением Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{R \cdot T^2}, \quad (4.155)$$

получим:

$$E_A = E + \frac{1}{2} RT. \quad (4.156)$$

Если реакции идут с небольшими скоростями и при невысоких температурах, то чаще всего $E_A \gg \frac{1}{2} RT$ (при 300–400 К $\frac{1}{2} RT = 1.2 - 1.4$ кДж/моль, а значение E_A обычно изменяется от 50 до 200 кДж/моль). Поэтому можно считать, что уравнения (4.154) подтверждают уже известный нам закон Аррениуса. Использование уравнения (4.155) оправдано, когда энергии активации достаточно высоки, $E_A \gg RT$. Если это условие не соблюдается, следует использовать более точное уравнение (4.154).

Грубая оценка предэкспоненциального множителя уравнения (4.151)

$$A = \sigma_{AB}^2 \cdot 10^{-3} \cdot N_A \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}},$$

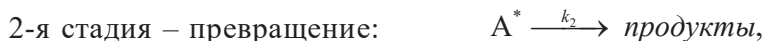
если принять, что диаметр молекулы имеет порядок 10^{-8} см, и взять некоторые усредненные значения при средних температурах, приводит к значению:

$$A \approx 2.8 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{с} = 2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Реакции, для которых предэкспоненциальные множители близки к рассчитанному выше значению, называют **н о р м а л ь н ы м и**. Необходимо отметить, что далеко не для всех реакций наблюдаются такие предэкспоненциальные множители, встречаются реакции, в которых они в несколько порядков раз больше – такие реакции называют **б ы с т р ы м и**, и, наоборот, во много раз меньше – такие реакции называют **м е д л е н н ы м и**. Для быстрых и медленных реакций в формулу константы скорости по теории активных соударений вводят поправочный множитель P , называемый *теоретическим множителем*:

$$k = P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot 10^{-3} \cdot N_A \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (4.157)$$

согласно которой мономолекулярное превращение является сложным процессом, состоящим из бимолекулярной стадии активации и мономолекулярного превращения активных частиц:



где А – неактивная молекула; А* – активная молекула; k_1 – константа скорости процесса активации; k_{-1} – константа скорости процесса дезактивации; k_2 – константа скорости превращения активных молекул в продукты реакции.

Таким образом, процесс является последовательной реакцией с промежуточным продуктом А*. При некоторых условиях (см. п. 4.2.4) максимум на зависимости концентрации промежуточного вещества от времени является размытым и на продолжительном отрезке времени концентрация промежуточного вещества А* остается практически неизменной, что говорит о примерно равной скорости их образования и исчезновения и соответствует *стационарному* течению процесса:

$$\omega_{\text{актив}} = \omega_{\text{дезактив}} + \omega_{\text{прод}},$$

$$k_1 \cdot c_A^2 = k_{-1} \cdot c_A \cdot c_{A^*} + k_2 \cdot c_{A^*}. \quad (4.158)$$

Из уравнения (4.158) находим концентрацию активных молекул:

$$c_{A^*} = \frac{k_1 \cdot c_A^2}{k_{-1} \cdot c_A + k_2}. \quad (4.159)$$

Полагая, что реакция образования продукта из активных молекул А* подчиняется кинетическому уравнению первого порядка $\omega = k_2 \cdot c_{A^*}$, с учетом выражения (4.159), получим:

$$\omega = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot c_A^2}{k_{-1} \cdot c_A + k_2}. \quad (4.160)$$

Проанализируем выражение (4.160):

1) при высоком давлении, когда c_A велика ($k_2 \ll k_{-1} \cdot c_A$), в знаменателе можно пренебречь константой k_2 , и выражение (4.160) принимает вид:

$$\omega = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot c_A}{k_{-1}} = k' \cdot c_A. \quad (4.161)$$

Процесс описывается уравнением для реакций первого порядка;

2) при низком давлении, когда c_A мала ($k_2 \gg k_{-1} \cdot c_A$) и $k_{-1} \cdot c_A + k_2 \approx k_2$, тогда

$$\omega = k_1 \cdot c_A^2. \quad (4.162)$$

Процесс описывается уравнением для реакций *второго* порядка.

Таким образом, если молекулы, активированные при столкновении, не сразу переходят в продукты, то большая часть из них дезактивируется при последующих соударениях. При этом доля активных молекул остается постоянной, число их оказывается пропорциональным концентрации, и реакция идет по кинетическому уравнению *первого* порядка. Если же время существования активных молекул мало, то большинство их перейдет в продукты, не успев дезактивироваться. Скорость активации тогда будет пропорциональна числу двойных столкновений (квадрату концентрации), и реакция будет идти по уравнению *второго* порядка.

Чем больше давление, тем чаще дезактивируются возбужденные молекулы. Поэтому при высоком давлении наблюдается *первый* порядок реакции. При понижении давления уменьшается концентрация исходного вещества, возбужденные молекулы дезактивируются реже, и реакция идет по кинетическому уравнению *второго* порядка.

Теория Линдемана послужила основой для многих более сложных теорий мономолекулярных реакций.

4.4.3. Расчет средней продолжительности жизни реагирующих молекул

Рассмотрим систему, в которой протекает мономолекулярная реакция по типу: $A \rightarrow \text{продукты}$. Обозначим начальное число молекул в системе N_0 , а текущее количество молекул в любой произвольный момент времени – как N . В этом случае скорость реакции (выраженная в шт/с) в произвольный момент времени τ опишется обычным уравнением

$$-\frac{dN}{d\tau} = k_1 \cdot N \quad (4.163)$$

или

$$-dN = k_1 \cdot N \cdot d\tau. \quad (4.164)$$

Величина в левой части уравнения (4.164) представляет собой уменьшение числа молекул за период в интервале от τ до $\tau + d\tau$. Иными словами, dN – это число молекул A , которые «дожили» до момента времени τ и разложились в последующий бесконечно малый отрезок времени $d\tau$. Если время жизни каждой из этих молекул принять равным τ , тогда суммарное время жизни их составит $(\tau \cdot dN)$. Умножая левую и правую части уравнения (4.164) на τ , получим:

$$-\tau \cdot dN = k_1 \cdot \tau \cdot N \cdot d\tau. \quad (4.165)$$

Учитывая, что для реакции первого порядка можно представить текущее содержание молекул в каждый момент времени следующим уравнением:

$$N = N_0 \cdot e^{-k_1 \tau}, \quad (4.166)$$

уравнение (4.165) можно преобразовать к виду:

$$-\tau \cdot dN = k_1 \cdot N_0 \cdot \tau \cdot e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau. \quad (4.167)$$

Полагая, что все молекулы А разложатся до продуктов за бесконечно большое время, можно получить суммарное время жизни всех N_0 молекул системы, проинтегрировав уравнение (4.167) от $\tau = 0$ до $\tau = \infty$. Тогда общее время жизни всех молекул А равно:

$$\tau_{\text{общ}} = k_1 \cdot N_0 \cdot \int_0^{\infty} \tau \cdot e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau. \quad (4.168)$$

Поделив общее время жизни всех молекул А на их начальное количество N_0 , получим значение средней продолжительности жизни молекулы:

$$\bar{\tau} = k_1 \cdot \int_0^{\infty} \tau \cdot e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau. \quad (4.169)$$

Проведем интегрирование уравнения (4.169) по частям: $\int u dv = uv - \int v du$.

Пусть $u = \tau$, $dv = e^{-k_1 \tau} d\tau$, тогда $du = d\tau$, а $v = -\frac{1}{k_1} e^{-k_1 \tau}$. С учетом введенных обозначений можно записать:

$$\bar{\tau} = k_1 \cdot \left[-\frac{\tau}{k_1} e^{-k_1 \tau} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{1}{k_1} e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau \right] \Rightarrow \bar{\tau} = k_1 \cdot \left[-\frac{1}{k_1^2} e^{-k_1 \tau} \Big|_0^{\infty} \right].$$

В результате получаем итоговую формулу:

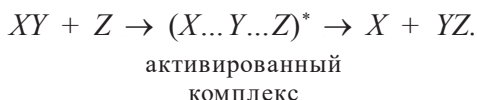
$$\bar{\tau} = \frac{1}{k_1}. \quad (4.170)$$

Понятие средней продолжительности жизни, равной обратному значению константы скорости, является формальной величиной, однако позже оно будет использовано при выводе уравнения в *теории активированного комплекса*.

4.4.4. Теория активированного комплекса

В 1935 г. Г. Эйринг, М. Поляни и М. Эванс предложили теорию, которая дает возможность рассчитать стерический фактор и энергию активации. Эта теория получила название *теории переходного состояния*, или *теории активированного комплекса*.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию между двухатомной молекулой XY и одноатомной молекулой Z , протекающую в газовой фазе. В основе теории лежит утверждение, что элементарный акт химического превращения протекает не мгновенно при столкновении, а продолжается в течение промежутка времени, когда межатомные расстояния между всеми атомами системы соизмеримы, т. е. новые связи еще не вполне образовались, а существующие еще не полностью разорваны. Такое состояние называют *переходным состоянием*, или *активированным комплексом*:



При сближении молекулы XY и атома Z изменяются расстояния между атомами X и Y ($r_{X...Y}$) и атомами Y и Z ($r_{Y...Z}$) и, соответственно, изменяется потенциальная энергия трехатомной системы $X - Y - Z$. Потенциальную энергию в трехатомной системе как функцию расстояний ($r_{X...Y}$) и ($r_{Y...Z}$) можно теоретически рассчитать, используя *уравнение Лондона*:

$$U_{r_1, r_2} = A + B + C - \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.171)$$

которое представляет взаимодействие в трехатомной системе как суперпозицию взаимодействий атомов в трех двухатомных молекулах XY , YZ и ZX соответственно. В формуле (4.171) A , B и C представляют собой кулоновские силы взаимодействия, а α , β и γ – обменные энергии связи в упомянутых двухатомных молекулах. Следовательно, $(A + \alpha)$ представляет собой полную энергию связи в молекуле XY , $(B + \beta)$ – в молекуле YZ и $(C + \gamma)$ – в молекуле ZX . Полную энергию связи в каждой из молекул можно установить экспериментально. Чаще всего такую информацию получают из спектроскопических измерений с последующим использованием эмпирической *формулы Морса*, представляющей зависимость энергии двухатомной молекулы как функцию расстояния между атомами:

$$U_r = A + \alpha = D_e \left[1 - e^{-a(r - r_e)} \right]^2, \quad (4.172)$$

где $D_e = D + \frac{1}{2} h\nu$ является суммой энергии диссоциации (D) и нулевой колебательной энергии молекулы (рис. 4.14); r_e – равновесное межатомное расстояние в молекуле; a – константа, характерная для каждой молекулы.

Перечисленные характеристики определяются из спектроскопических данных. Разделение полной энергии связи на кулоновскую и обменную составляющие, необходимые для подстановки в уравнение Лондона, возмож-

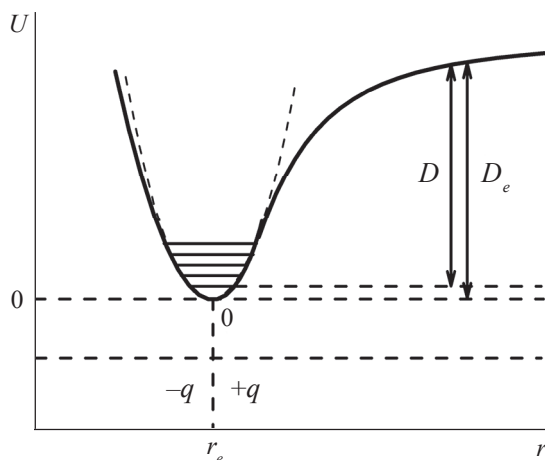


Рис. 4.14. Зависимость потенциальной энергии молекул от межатомного расстояния:

D_e – спектроскопическая, D – химическая энергии диссоциации молекул

но при использовании *допущения Эйринга*, согласно которому кулоновское взаимодействие при всех межатомных расстояниях составляет примерно 15–20 % от полной энергии связи.

Используя такой подход, можно вычислить значения потенциальной энергии U как функции $r_{x...y}$, $r_{y...z}$ и построить трехмерную диаграмму (рис. 4.15.) Для более сложных случаев требуется многомерная диаграмма.

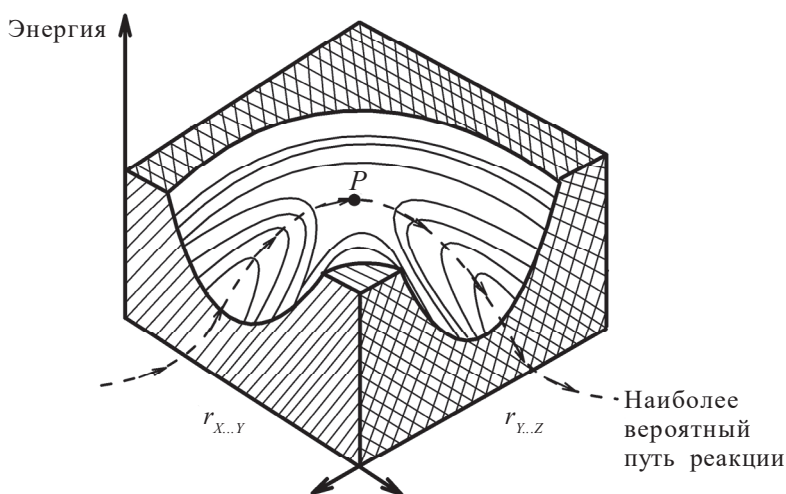


Рис. 4.15. Зависимость потенциальной энергии от межатомных расстояний $r_{x...y}$ и $r_{y...z}$

Трехмерную диаграмму можно заменить двухмерной, если криволинейную поверхность пересечь плоскостями, параллельными координатной плоскости $r_1 - r_2$, и линии пересечения спроецировать на эту координатную плоскость. Получившиеся кривые являются линиями равных энергий (*изоэнергетические линии*) (рис. 4.16), по частоте которых можно судить о кривизне энергетической поверхности. Числа около горизонталей обозначают потенциальную энергию взаимодействия, выраженную в условных единицах для системы, состоящей из трех атомов X , Y , Z в зависимости от расстояний $X...Y$ или $Y...Z$.

На энергетической карте можно выделить «долину» P_1 , в которой система в виде $XY + Z$ находилась до реакции, и «долину» P_2 , в которой система в форме $X + YZ$ находится по завершении реакции.

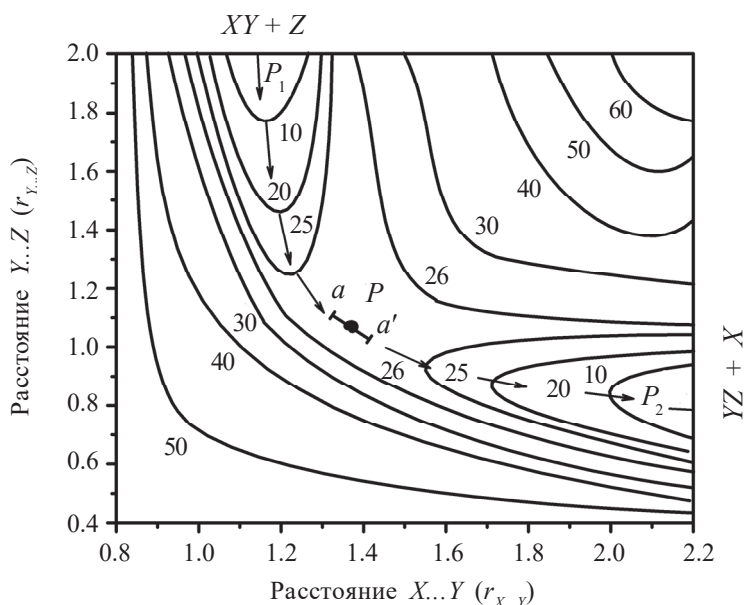


Рис. 4.16. Карта поверхности потенциальной энергии системы из трех атомов X , Y , Z :

кривые – изоэнергетические линии

Для перехода системы от P_1 к P_2 существует наиболее выгодный энергетический путь, проходящий по ложбине (наиболее энергетически выгодному пути) через самую низкую точку (седловая точка) перевала P (на рис. 4.15 и 4.16 отмечен пунктирной линией). Если сделать перпендикулярный разрез потенциальной поверхности вдоль пути реакции и развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то получится кривая, являющаяся *энергетическим профилем* пути реакции (рис. 4.17).

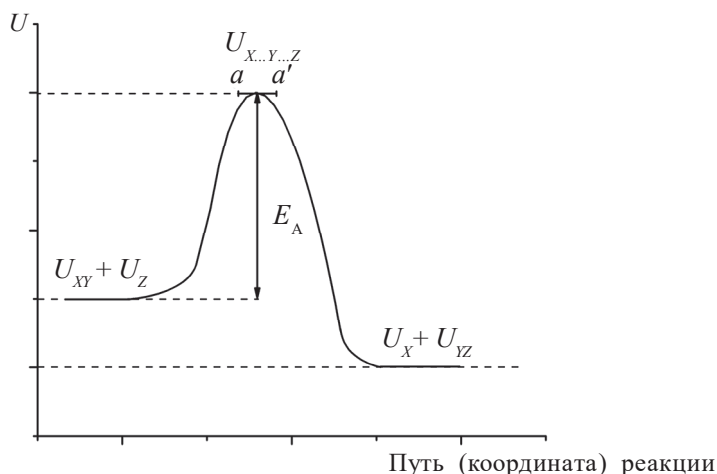


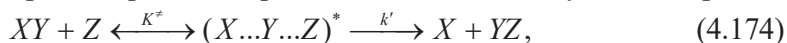
Рис. 4.17. Энергетический профиль пути реакции:
 $XY + Z \rightarrow (X...Y...Z)^* \rightarrow X + YZ$

Из рис. 4.17 ясно, что разность между энергией активированного комплекса $U_{X...Y...Z}$ (т. е. энергией на вершине перевала) и потенциальной энергией исходных веществ ($U_{XY} + U_Z$) есть энергия активации (E_A). Сталкивающиеся частицы XY и Z должны обладать энергией, не меньшей, чем E_A , чтобы преодолеть энергетический барьер и превратиться в продукты. Таким образом, теория активированного комплекса дает принципиальную возможность определить энергию активации бимолекулярной реакции, используя соотношение

$$E_A = U_{X...Y...Z} - (U_{XY} + U_Z). \quad (4.173)$$

Однако рассчитать потенциальную энергию многоатомной системы и строить энергетические карты в общем случае весьма сложно, для этого необходимо решить уравнение Шредингера для системы частиц, образующих активированный комплекс; это сделано лишь для небольшого числа очень простых реакций, и то весьма приближенно.

Вывод основного уравнения теории активированного комплекса, с привлечением аппарата статистической термодинамики, состоит в предположении существования *равновесия* между реагентами и активированным комплексом. Иными словами, реакция представляется как *последовательная*, в которой активированный комплекс является промежуточным веществом, и рассматривается *стационарное* состояние процесса (наличие участка aa' на кривой концентрации промежуточного вещества от времени), в котором концентрация промежуточного вещества практически неизменна. В соответствии с этим схема рассматриваемой реакции выглядит следующим образом:



где K^* – константа равновесия реакции образования активированного комплекса; k' – константа скорости образования продуктов реакции.

Константа равновесия реакции образования активированного комплекса определяется через равновесные концентрации исходных веществ и активированного комплекса:

$$K^\ddagger = \frac{c_{X\dots Y\dots Z}}{c_{XY} \cdot c_Z}. \quad (4.175)$$

Согласно основному постулату химической кинетики, скорость образования продуктов реакции можно представить следующим образом:

$$\omega = k' \cdot c_{X\dots Y\dots Z}. \quad (4.176)$$

С учетом того, что $c_{X\dots Y\dots Z} = K^\ddagger \cdot c_{XY} \cdot c_Z$, выражение (4.176) принимает вид:

$$\omega = k' \cdot K^\ddagger \cdot c_{XY} \cdot c_Z. \quad (4.177)$$

Далее для возможности привлечения подходов статистической термодинамики и молекулярно-кинетической теории полезно ввести дополнительно некоторые модельные представления протекания процесса. Согласно этой модели, изменение энергетического состояния системы трех атомов в зависимости от межатомных расстояний r_1, r_2 (т. е. протекание реакции) представляется как движение некой квазичастицы с эффективной массой m^\ddagger вдоль координаты реакции (см. рис. 4.17). Если первоначально эта частица обладает достаточным запасом кинетической энергии, то она сможет «взобраться» на перевальную точку. Далее она может «скатиться» либо в сторону продуктов реакции, либо в сторону исходных веществ. Условие стационарности предполагает наличие некоторого плоского участка (aa') в области максимума (в окрестности седловой точки), что соответствует соизмеримым между собой расстояниям r_1 и r_2 , т. е. состоянию существования активированного комплекса, когда старые связи еще не до конца разорваны, а новые уже начали образовываться. Обозначим длину этого плоского участка, на котором существует активированный комплекс, как δ . Согласно молекулярно-кинетической теории, средняя скорость движения частицы (в нашем случае – активированного комплекса) вдоль пути реакции задается уравнением

$$v^\ddagger = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.178)$$

где m^\ddagger – масса активированного комплекса; k_B – константа Больцмана; T – температура.

Тогда среднее время жизни активированного комплекса (τ^\ddagger – время прохождения отрезка δ) равно:

$$\tau^\ddagger = \frac{\delta}{v^\ddagger} = \delta \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.179)$$

где δ – длина пути, по которому движется активированный комплекс.

Процесс превращения активированного комплекса в продукты можно рассматривать как мономолекулярную реакцию, и тогда среднее время жизни активированного комплекса можно связать с константой скорости этой реакции:

$$k' = \frac{1}{\tau^*} = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.180)$$

С учетом (4.180) выражение для скорости реакции (4.177) принимает вид:

$$\omega = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K^* \cdot c_{XY} \cdot c_Z. \quad (4.181)$$

Сравнивая (4.181) с уравнением скорости для изучаемой реакции, формально записанным с использованием основного постулата химической кинетики:

$$\omega = k \cdot c_{XY} \cdot c_Z, \quad (4.182)$$

получаем выражение для константы скорости реакции:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K^*. \quad (4.183)$$

В полученной форме это выражение пока мало пригодно для анализа, так как включает достаточное число неопределенных параметров. Для дальнейших преобразований привлекают методы статистической термодинамики. В частности, величину K^* можно рассчитать через так называемые *статистические суммы* (суммы по состояниям) Q_i исходных веществ и активированного комплекса:

$$K^* = \frac{Q_{X...Y...Z}^*}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (4.184)$$

где E_0 – энергия активации при абсолютном нуле, т. е. разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных молекул. С учетом (4.184) выражение (4.183) примет вид:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{Q_{X...Y...Z}^*}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (4.185)$$

Полные суммы по состояниям обычно разлагаются на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{вращ}} \cdot Q_{\text{кол}}. \quad (4.186)$$

Поступательную сумму по состояниям рассчитывают по формуле:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V, \quad (4.187)$$

где m – масса частицы; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; h – постоянная Планка; V – объем, в котором движутся частицы.

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния $Q_{\text{эл}} = g_0$. Вращательную сумму по состояниям для двухатомной молекулы можно выразить через приведенную массу молекулы (μ) и межъядерное расстояние (r):

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 \cdot \mu \cdot r^2 \cdot k_B \cdot T}{\sigma \cdot h^2}, \quad (4.188)$$

где $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$; число симметрии $\sigma = 1$ для несимметричных молекул XY и $\sigma = 2$ для симметричных молекул X_2 .

Колебательная сумма по состояниям записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^n \left(1 - \exp \left[-\frac{T_{\text{кол}, i}}{T} \right] \right)^{-1}, \quad (4.189)$$

где n – число колебаний (для линейных молекул, состоящих из N атомов, $n = 3N - 5$, для нелинейных молекул $n = 3N - 6$); $T_{\text{кол}, i}$ – эффективная колебательная температура для i -го колебания. При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к единице и заметно отличаются от нее только при условии $T > T_{\text{кол}}$.

Наиболее трудной задачей является расчет $Q_{X...Y...Z}^\ddagger$, так как неизвестны конфигурация и молекулярные постоянные активированного комплекса и методов их экспериментального определения пока нет. Тем не менее разработаны приближенные методы, позволяющие провести достаточно надежную оценку $Q_{X...Y...Z}^\ddagger$. Ниже мы приведем упрощенный способ, позволяющий не производить расчет всех сумм по состояниям участников реакции.

Изменение потенциальной энергии системы из трех частиц при протекании процесса с точки зрения описанных выше модельных представлений можно рассматривать как *условное поступательное движение* активированного комплекса вдоль координаты реакции. Это «поступательное движение» представляет собой изменение потенциальной энергии трех атомов на участке aa' . Отличие образованного активированного комплекса от обычной устойчивой молекулы состоит в отсутствии одной из степеней свободы коле-

бательного движения. Из рис. 4.18 видно, что устойчивым типом колебательных движений, не приводящим к разрушению комплекса, являются изображенные слева колебания (рис. 4.18, *a*), связанные с одновременным уменьшением или увеличением расстояний r_1 и r_2 . Такие колебания приводят к движению переходного комплекса вверх по энергетической поверхности (см. рис. 4.15 и 4.17), а седловая точка является устойчивым состоянием. В случае колебаний, при которых происходит одновременное увеличение r_1 и уменьшение r_2 , или наоборот (как показано на рис. 4.18, *б*), активированный комплекс «скатывается» в сторону образования либо продуктов реакции, либо исходных веществ.

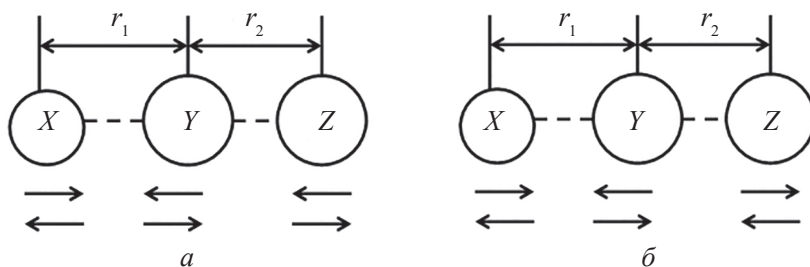


Рис. 4.18. Сохраняющиеся (*a*) и исчезающие (*б*) валентные колебания в линейном трехатомном активированном комплексе

Таким образом, одна из степеней свободы колебательного движения для активированного комплекса может быть заменена на степень свободы поступательного движения вдоль координаты реакции.

Для преобразования уравнения (4.185) выделим сумму по состояниям поступательного движения вдоль координаты реакции $Q_{\text{пост}}^{\ddagger}$ из суммы по состояниям активированного комплекса:

$$Q^{\ddagger} = \bar{Q}^{\ddagger} \cdot Q_{\text{пост}}^{\ddagger}. \quad (4.190)$$

Подставляя уравнение (4.190) в (4.185), получим:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot Q_{\text{пост}}^{\ddagger} \cdot \frac{\bar{Q}_{X \dots Y \dots Z}^{\ddagger}}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (4.191)$$

Выражение для суммы по состояниям поступательного движения вдоль одной координаты согласно статистической термодинамике для случая активированного комплекса будет иметь вид:

$$Q_{\text{пост}}^{\ddagger} = \frac{\left(2\pi \cdot m^{\ddagger} \cdot k_B \cdot T \right)^{\frac{1}{2}}}{h} \cdot \delta. \quad (4.192)$$

Подставляя уравнение (4.191) в (4.190), получим:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(2\pi \cdot m^\ddagger \cdot k_B \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{h} \cdot \delta \cdot \frac{Q_{X...Y...Z}^\ddagger}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K'^\ddagger. \quad (4.193)$$

K'^\ddagger в уравнении (4.193) отличается от K^\ddagger (4.184), и ее можно рассматривать как константу равновесия для обычной молекулы, поскольку из нее вынесена степень свободы, связанная с поступательным движением вдоль координаты реакции, или, иными словами, невозможность одного из типов колебательного движения.

В общем случае в уравнение (4.193) надо ввести поправочный множитель χ , называемый *трансмиссионным коэффициентом* прохождения:

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K'^\ddagger. \quad (4.194)$$

Он равен доле активированных комплексов, скатывающихся с перевала P в долину P_2 и распадающихся при этом на конечные продукты реакции; а $(1 - \chi)$ соответствует доле активированных комплексов, которые скатываются обратно в долину P_1 , распадаясь на исходные вещества. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице.

В термодинамическом подходе константу равновесия K'^\ddagger в уравнении (4.194) выражают с помощью обычных термодинамических соотношений через стандартные термодинамические функции образования активированного комплекса – энтропию, энтальпию и энергию Гиббса. Применяя уравнение связи константы равновесия с изменением стандартной энергии Гиббса, можно записать:

$$\Delta G_0^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln K^\ddagger, \quad (4.195)$$

где ΔG_0^\ddagger – изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса из исходных веществ в стандартном состоянии. Отсюда

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}}. \quad (4.196)$$

Учитывая уравнение, связывающее изменение энергии Гиббса с изменением энтальпии и энтропии: $\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \cdot \Delta S_0^\ddagger$, уравнение (4.196) принимает вид:

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}, \quad (4.197)$$

где ΔH_0^\ddagger – изменение энтальпии; ΔS_0^\ddagger – изменение энтропии при образовании активированного комплекса в стандартных условиях.

Подставляем уравнение (4.197) в (4.194):

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}. \quad (4.198)$$

Для того чтобы установить взаимосвязь полученного выражения с уравнением Аррениуса, прологарифмируем соотношение (4.198):

$$\ln k = \ln \chi \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}, \quad (4.199)$$

и возьмем от него производную по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{R \cdot T + \Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T^2}. \quad (4.200)$$

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{R \cdot T^2}. \quad (4.201)$$

Из сравнения уравнений (4.200) и (4.201) видно, что

$$E_A = \Delta H_0^\ddagger + R \cdot T \quad \text{и} \quad \Delta H_0^\ddagger = E_A - R \cdot T. \quad (4.202)$$

Тогда выражение для константы скорости реакции можно записать следующим образом:

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{E^\ddagger - R \cdot T}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{E^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}. \quad (4.203)$$

В интервале умеренных температур ($T = 600$ К) сомножитель уравнения (4.203) $e \cdot \frac{k_B \cdot T}{h}$ имеет размерность c^{-1} и примерно равен $2.8 \cdot 10^{14}$, что близко к значениям предэкспоненциального множителя в теории активных соударений для *нормальных* реакций. Энтропийный фактор $e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$ соответствует стерическому коэффициенту P в теории активных соударений для *быстрых* и *медленных* реакций. Большие положительные значения ΔS_0^\ddagger характеризуют быстрые реакции, а большие отрицательные – медленные.

Энтропия активации может быть вычислена при помощи статистической термодинамики, если известно строение активированного комплекса. В настоящее время такие расчеты могут быть выполнены только для простейших реакций. Отсутствие экспериментальных данных о строении активированного комплекса является серьезным недостатком теории и затрудняет ее применение.

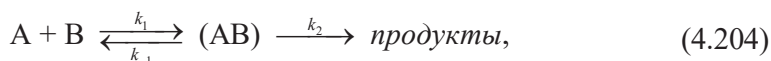
4.5. Кинетика реакций в растворах

4.5.1. Особенности кинетики реакций в растворах

Сравнение кинетики небольшого количества реакций, которые можно провести как в газовой фазе, так и в растворе, говорит о том, что в некоторых из них влияние растворителя практически не наблюдается, но в ряде случаев оно весьма существенно. Механизм реакции в растворе значительно сложнее, чем в газе, вследствие того, что:

- 1) молекулы исходных веществ сталкиваются не только между собой, но и с молекулами растворителя;
- 2) для взаимодействия реагирующим частицам нужно продиффундировать через слой растворителя;
- 3) время соприкосновения двух взаимодействующих молекул увеличивается из-за окружающих их молекул растворителя (клеточный эффект).

Соприкасающиеся на протяжении некоторого времени молекулы А и В, окруженные молекулами растворителя, называют парой столкновения. В первом приближении этот сложный механизм для бимолекулярной реакции веществ А и В можно представить упрощенной кинетической схемой, состоящей из двух последовательных стадий:



где (AB) – пара столкновения.

Для того чтобы образовалась пара столкновения, вещества А и В должны продиффундировать через слой растворителя, который их разделяет, навстречу друг другу. Разрушение пары столкновения без образования продукта тоже связано со способностью молекул А и В диффундировать через слой растворителя. Поэтому константы скорости k_1 и k_{-1} определяются процессами диффузии в растворе. При стационарном протекании процесса, когда концентрация пары столкновения остается примерно неизменной во времени, скорости образования и исчезновения (процессы распада и образования продуктов) пары столкновения одинаковы:

$$k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_{-1} \cdot c_{AB} + k_2 \cdot c_{AB}. \quad (4.205)$$

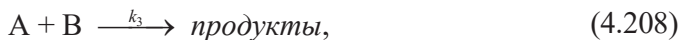
Выразим из уравнения (4.205) концентрацию АВ:

$$c_{AB} = \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_B}{k_{-1} + k_2}. \quad (4.206)$$

Тогда скорость процесса образования продуктов реакции равна:

$$\omega = k_2 \cdot c_{AB} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot c_A \cdot c_B. \quad (4.207)$$

Если записать рассматриваемую суммарную реакцию, не принимая во внимание механизм ее протекания:



то скорость реакции можно выразить уравнением

$$\omega = k_3 \cdot c_A \cdot c_B. \quad (4.209)$$

Сравнивая правые части уравнений (4.207) и (4.209), получаем выражение для константы скорости реакции как комбинацию констант скоростей отдельных стадий:

$$k_3 = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2}. \quad (4.210)$$

Проанализируем выражение (4.210):

1) если $k_{-1} \gg k_2$, то $k_3 \approx k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot K_{\text{рав}}$, т. е. стадия образования

продуктов реакции является лимитирующей (реакция протекает в *кинетическом* режиме);

2) если $k_{-1} \ll k_2$, то $k_3 \approx k_1$, т. е. лимитирующей стадией является диффузия веществ А и В навстречу друг другу (реакция протекает в *диффузионном* режиме).

Рассмотрим подробнее второй случай и выразим константу скорости реакции k_3 , протекающей в диффузионном режиме, через коэффициенты диффузии реагентов в растворе. Для этого закрепим начало координат в центре произвольной молекулы А, ее можно считать неподвижной, а молекула В диффундирует к ней через слой растворителя (рис. 4.19).

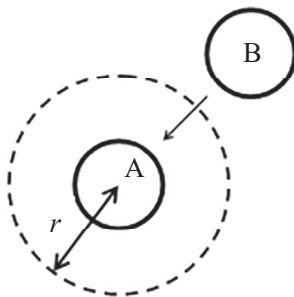


Рис. 4.19. Схематическое изображение диффузионного механизма кинетики реакции в растворе

Очевидно, что диффузионный режим будет реализовываться в достаточно разбавленном растворе, и плотность потока диффузии (J_B) в этом случае можно считать постоянной. Для расчета общего потока необходимо

умножить значение плотности потока на площадь ($J_B^* = J_B \cdot S$). В сферических координатах поток диффузии вещества В к молекуле А выражается следующим уравнением:

$$J_B^* = 4\pi \cdot r^2 \cdot D_B \cdot \frac{dc_B}{dr}, \quad (4.211)$$

где D_B – коэффициент диффузии вещества В; dc_B/dr – градиент концентрации вещества В; r – радиус сферы (расстояние до центра молекулы). В условиях стационарной диффузии градиент концентрации dc_B/dr можно заменить на отношение конечных разностей $\Delta c_B/\Delta r$, где Δc_B – это разность концентраций в глубине раствора и в начале координат, а Δr – расстояние до начала координат. Таким образом, $\Delta c_B/\Delta r = c_B/r$. Тогда поток частиц В, подходящих к поверхности молекулы А на минимально возможное расстояние r_{AB} , можно представить следующим образом:

$$J_B^* = 4\pi \cdot D_B \cdot r_{AB} \cdot c_B, \quad (4.212)$$

где r_{AB} – расстояние между молекулами А и В при образовании пары столкновения.

При протекании реакции в диффузионном режиме скорость реакции определяется потоком молекул В к молекуле А (это следует из определений скорости реакции и потока), тогда в пересчете на количество молей А получим:

$$\omega = J_B^* \cdot c_A = 4\pi \cdot D \cdot r_{AB} \cdot c_A \cdot c_B, \quad (4.213)$$

где $D = D_A + D_B$ – *эффективный* коэффициент диффузии, так как молекулы А также диффундируют в растворе к молекулам В. Сравнивая правые части уравнений (4.209) и (4.213), получаем выражение для k_3 :

$$k_3 = 4\pi \cdot D \cdot r_{AB}. \quad (4.214)$$

Выражение (4.214) можно преобразовать, если для D_A и D_B использовать формулу Стокса – Эйнштейна:

$$D_A = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_A}, \quad D_B = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_B}, \quad (4.215)$$

где η – коэффициент вязкости раствора (или растворителя для достаточно разбавленного раствора). Предполагая в первом приближении, что $r_A \approx r_B \approx \frac{1}{2}r_{AB}$, совокупность коэффициентов диффузии А и В можно представить следующим образом:

$$D = D_A + D_B = \frac{2 \cdot R \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot r_{AB}}. \quad (4.216)$$

Подставляя уравнение (4.216) в (4.214), получаем:

$$k_3 = \frac{8 \cdot R \cdot T}{3\eta}. \quad (4.217)$$

Таким образом, при протекании реакции в диффузионном режиме константа скорости не зависит от природы реагирующих молекул, а определяется только вязкостью раствора (растворителя) и температурой.

4.5.2. Теория активных соударений применительно к растворам

При использовании полностью «инертного» растворителя по отношению к растворенному веществу (случай идеального или близкого к идеальному раствора) можно ожидать, что влияние молекул растворителя будет проявляться лишь в выполнении распределения частиц по энергиям Больцмана. Тогда, очевидно, следует ожидать, что это распределение будет еще более устойчиво сохраняться, так как существенно увеличивается частота столкновений и, следовательно, частота актов активации – дезактивации.

Применив формулу (4.151), полученную для вычисления предэкспоненциального множителя для газовых бимолекулярных реакций, Э. А. Мелвин-Хьюз рассчитал эти величины для реакций, протекающих в растворах, и сравнил их с экспериментально определенными значениями. Анализ около 200 реакций показал, что во многих случаях теория активных соударений и для реакций, протекающих в растворах, дает удовлетворительные результаты. Около 40 % изученных реакций имеют «нормальные» скорости, соответствующие предэкспоненциальному множителю $2.8 \cdot 10^{11}$ л/моль · с. Однако заметное количество реакций имеют либо существенно более медленные скорости, чем это предсказывает теория активных соударений, – так называемые «медленные» реакции, или, напротив, значительно более высокие скорости – «быстрые» реакции.

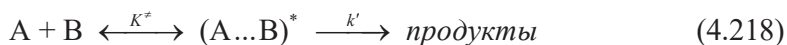
Понятно, что реальные свойства растворов зачастую не удается описать без учета взаимодействий между растворенным веществом и молекулами растворителя, как это было в теории электролитической диссоциации.

4.5.3. Применение теории активированного комплекса для реакций в растворах

Используя теорию активированного комплекса для ионных реакций, протекающих в растворах, можно показать влияние природы растворителя и ионов, а также ионной силы раствора на скорость реакции.

1. Влияние природы растворителя

Для бимолекулярной реакции



константа скорости согласно (4.193) (при $\chi = 1$) равна:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger = k_0 \cdot K^\ddagger = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}\right), \quad (4.219)$$

где $k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h}$.

Прологарифмируем выражение (4.219):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}. \quad (4.220)$$

Считая, что для реакций с участием ионов энергия образования переходного комплекса будет определяться в основном электростатическими силами кулоновского взаимодействия, ее можно представить следующим образом:

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{z_A \cdot z_B \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot r_{AB}}, \quad (4.221)$$

где z_A и z_B – заряды ионов; e – заряд электрона; $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot D$ – диэлектрическая проницаемость среды; r_{AB} – расстояние между А и В. С учетом уравнения (4.221) выражение (4.220) принимает вид:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_A \cdot z_B \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot r_{AB} \cdot R \cdot T}. \quad (4.222)$$

Таким образом, константа скорости увеличивается при увеличении диэлектрической проницаемости среды (рис. 4.20).

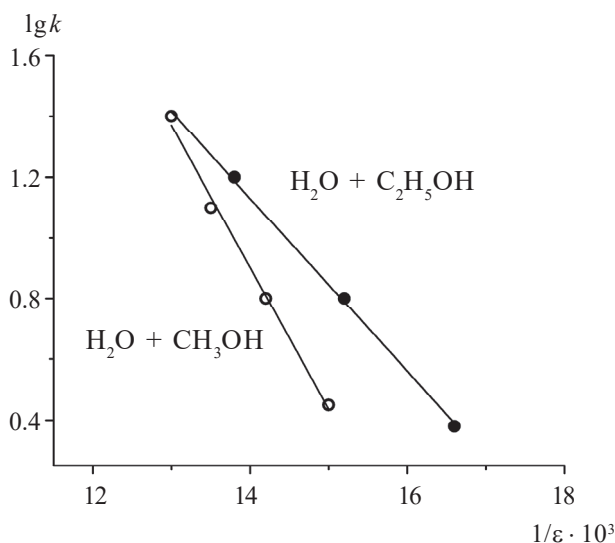


Рис. 4.20. Зависимость константы скорости реакции взаимодействия ионов тетрабромфенолсульфоталеина с ионами гидроксила в смешанных растворителях от диэлектрической проницаемости

2. Влияние природы ионов

Константа скорости бимолекулярной реакции (4.218) равна:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}\right) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right). \quad (4.223)$$

Образование активированного комплекса из одноименно заряженных ионов приводит к увеличению заряда активированного комплекса по сравнению с исходными частицами и, как следствие, к более сильному электростатическому взаимодействию между активированным комплексом и окружающими его ионами, а также полярными молекулами растворителя. При этом в системе увеличивается ближний порядок и уменьшается энтропия при образовании переходного комплекса ($\Delta S^\ddagger \ll 0$). И наоборот, уменьшение заряда при образовании активированного комплекса приводит к росту энтропии ($\Delta S^\ddagger \gg 0$) и величины константы скорости реакции (табл. 4.3).

Т а б л и ц а 4.3

Параметры ионных реакций

Реакция	Предэкспоненциальный множитель A , л/моль · с	ΔS^\ddagger , Дж/К · моль
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	$1 \cdot 10^8$	-100
$\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1 \cdot 10^8$	-71
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$	$6 \cdot 10^{10}$	-50
$\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{14}$	25
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$	$5 \cdot 10^{17}$	92

3. Влияние ионной силы раствора

Константа скорости бимолекулярной реакции (4.218) для идеальной системы равна:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{c_{(\text{A} \dots \text{B})^\ddagger}}{c_A \cdot c_B}. \quad (4.224)$$

Термодинамическая константа равновесия в растворе, свойства которого далеки от идеального, выражается через активности:

$$K_a^\ddagger = \frac{a_{(\text{A} \dots \text{B})^\ddagger}}{a_A \cdot a_B} = \frac{c_{(\text{A} \dots \text{B})^\ddagger}}{c_A \cdot c_B} \cdot \frac{\gamma_{(\text{A} \dots \text{B})^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B}, \quad (4.225)$$

где γ – коэффициент активности.

Отсюда

$$\frac{c_{(A...B)^*}}{c_A \cdot c_B} = K_a^\ddagger \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{(A...B)^*}}. \quad (4.226)$$

Подставляя выражение (4.226) в (4.224), получим:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_a^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_a^\ddagger \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{(A...B)^*}}. \quad (4.227)$$

Обозначим $k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_a^\ddagger$, тогда выражение (4.227) примет вид:

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{(A...B)^*}}. \quad (4.228)$$

Логарифмирование (4.228) дает:

$$\lg k = \lg k_0 - \lg \gamma_{(A...B)^*} + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B. \quad (4.229)$$

Если раствор электролита разбавленный, то коэффициент активности можно выразить с помощью *предельного* закона Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}, \quad (4.230)$$

где A – коэффициент, который для водных растворов равен 0.509; z_i – заряд i -го иона; I – ионная сила раствора.

Подставляя уравнение (4.230) в (4.229) и учитывая, что заряд активированного комплекса равен алгебраической сумме зарядов реагирующих ионов, получим:

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg k_0 + A \cdot \sqrt{I} \cdot \left(-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2 \right), \\ \lg k &= \lg k_0 + 2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}, \\ \lg \frac{k}{k_0} &= 2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}. \end{aligned} \quad (4.231)$$

Таким образом, из теории активированного комплекса следует, что если в бимолекулярной реакции в растворе участвуют два иона с одинаковыми зарядами ($z_A \cdot z_B > 0$), то константа скорости увеличивается с ростом ионной силы раствора. Если же заряды ионов противоположные ($z_A \cdot z_B < 0$), то константа скорости реакции уменьшается с ростом ионной силы раствора. Кроме того, согласно уравнению (4.231), график в координатах $\lg(k/k_0) = f(I^{1/2})$ в разбавленных растворах должен изображаться прямыми линиями, причем чем больше произведение $z_A \cdot z_B$, тем больше угол наклона этих прямых (рис. 4.21).

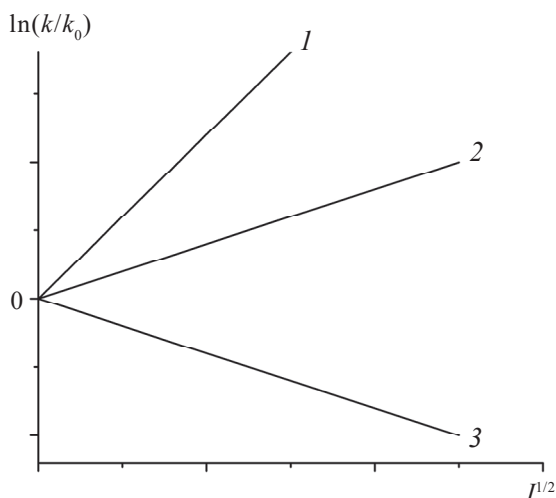


Рис. 4.21. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции между ионами разной зарядности:
 1 и $2 - z_A \cdot z_B > 0$; $3 - z_A \cdot z_B < 0$

Зависимость скорости реакций в растворах от ионной силы носит название *первичного солевого эффекта*.

4.6. Кинетика цепных реакций

4.6.1. Особенности кинетики цепных реакций

Ц е п н ы м и называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое количество превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции.

Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбужденные молекулы. **С в о б о д н ы е р а д и к а л ы** представляют собой частицы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон и поэтому обладающие ненасыщенными валентностями. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ наряду с продуктами реакции появляется новый радикал, который, в свою очередь, вступает в реакцию. Таким образом, химическая реакция протекает до тех пор, пока регенерируется свободный радикал.

Возникновение радикалов может происходить под действием различных источников активации:

1. *Термическое разложение*. Например, радикалы $\bullet\text{CH}_3$ можно получить при нагревании до 400°C азометана $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$.

2. *Действие света.* Примером может служить образование радикалов в смеси хлора и метана под действием света или образование радикалов $\bullet\text{CH}_3$ и $\bullet\text{COCH}_3$ из ацетона.

3. *Действие проникающих излучений* (рентгеновские лучи, α - и β -частицы) и *ультразвука*.

4. *Действие электрического разряда.* В зоне разряда происходит образование радикалов из различных молекул. Например, из молекулы водорода образуются радикалы $\bullet\text{H}$, из молекулы аммиака – радикалы $\bullet\text{H}$ и $\bullet\text{NH}_2$ и т. д.

5. В некоторых случаях радикалы могут получаться при химических реакциях, например *при разложении* пероксида водорода в растворе солей железа:



Время существования радикалов обычно невелико. Оно составляет доли секунды. Так, время жизни метильного радикала составляет около 0.01 с. Однако в некоторых случаях радикалы могут существовать долго (например, трифенилметил $\bullet\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

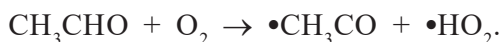
Представление о цепном развитии реакции было впервые введено *Н. А. Шиловым* в 1904 г. Большое значение для разработки методов изучения сложных реакций имели работы *М. Боденштейна*, в частности его исследования реакции взаимодействия хлора с водородом (1913). Однако в должной мере роль цепных реакций была оценена лишь несколько десятилетий спустя, в первую очередь благодаря работам академика *Н. Н. Семёнова* и его учеников.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: горение топлива, окисление молекулярным кислородом, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (крекинг), полимеризация, процессы получения ядерной энергии и др.

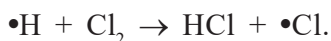
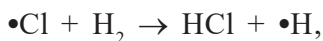
Можно выделить три стадии цепного процесса.

1. *Зарождение*, или *инициирования*, *цепи*.

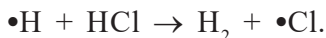
На этом этапе вследствие указанных выше причин происходит образование активных частиц:



2. *Развитие (продолжение) цепи.* Так называется совокупность реакций с участием свободных радикалов (активных частиц), их регенерацией и образованием продуктов:

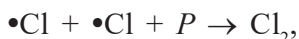
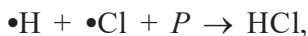


Наряду с этими реакциями по мере протекания процесса и накопления HCl увеличивается вероятность взаимодействия очень активного радикала $\bullet\text{H}$ с молекулой HCl:



Второй этап характеризуется длиной цепи. *Длиной цепи* называется число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи.

3. *Обрыв цепи* – стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала:

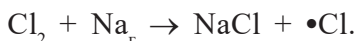


где P означает стенку сосуда или инертную частицу, которые служат для отвода избыточной энергии. При прямом столкновении двух активных частиц получающаяся молекула продукта является сильно возбужденной и впоследствии распадается.

Характерными особенностями цепных реакций являются зависимости скорости от формы сосуда и от присутствия примесей (даже в малых количествах).

Формы сосуда, а правильнее – отношение площади стенок к объему, влияют на скорость обрыва цепи. Увеличение удельной поверхности повышает вероятность гибели радикала при столкновении со стенкой сосуда.

Скорость цепной реакции может быть значительно увеличена воздействием малых добавок веществ, способных образовывать свободные радикалы и увеличивать скорость зарождения цепи. Так, 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:



Аналогичным образом следы влаги инициируют реакции окисления водорода или монооксида углерода с кислородом.

С другой стороны, добавление некоторых специальных веществ, называемых *ингибиторами*, приводит к обрыву цепей и резкому снижению скорости цепной реакции.

Известны две разновидности цепных реакций с *неразветвленными* и *разветвленными* цепями.

1. К реакциям с *неразветвленными* цепями относятся те, в которых одна активная частица при своем взаимодействии вызывает

образование только одной новой активной частицы. Примером может служить реакция образования фосгена или реакция взаимодействия водорода с хлором с образованием хлороводорода:

1. $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \bullet\text{Cl} + \bullet\text{Cl};$
2. $\text{H}_2 + \bullet\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \bullet\text{H};$
3. $\bullet\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \bullet\text{Cl};$
2. $\text{H}_2 + \bullet\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \bullet\text{H};$
4. $\bullet\text{H} + \bullet\text{Cl} \rightarrow \text{HCl};$
5. $\bullet\text{Cl} + \bullet\text{Cl} + P \rightarrow \text{Cl}_2 + P.$

Процесс зарождения (стадия 1) представляет собой диссоциацию молекулы хлора под воздействием света. Затем идет развитие цепи (стадии 2, 3, 2...). Обрыв цепи происходит в стадиях 4 и 5. При этом атомы хлора рекомбинируют в результате тройных столкновений в неактивные молекулы хлора.

2. К реакциям с разветвленными цепями относятся те, в которых в результате одного элементарного акта регенерируются две или больше активных частиц. Примером процесса с разветвленными цепями может служить реакция окисления водорода кислородом:

Цепь 1

1. $\bullet\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{O}\bullet$
2. $\bullet\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \bullet\text{H}$
1. $\bullet\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{O}\bullet$
2. $\bullet\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \bullet\text{H}$

Цепь 2

3. $\bullet\text{O}\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{H}$
2. $\bullet\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \bullet\text{H}$
1. $\bullet\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{O}\bullet$
3. $\bullet\text{O}\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{H}$

Цепь 1 состоит из чередующихся стадий 1, 2, 1, 2..., цепь 2 – из стадий 3, 2, 1, 3, 2, 1..., и только в одной стадии (второй) образуется молекула продукта (воды) и одна активная частица ($\bullet\text{H}$), а в двух других стадиях (первой и третьей) образуются по две активные частицы ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}\bullet$ и $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$), т. е. в этих стадиях происходит разветвление цепи. Часто реакции с разветвленными цепями протекают со взрывом, переходя в неконтролируемый режим.

Для регулирования скорости и торможения разветвленных цепных реакций в реакционную смесь вводят ингибиторы.

Описание кинетики цепных реакций может быть сделано либо с использованием совокупности отдельных стадий рассмотрения механизма, либо с применением так называемого *вероятностного подхода*.

4.6.2. Описание кинетики цепных реакций с учетом механизма реакции

Образование фосгена COCl_2 из оксида углерода (II) и хлора является цепной реакцией. Эмпирически установлено, что ее скорость может быть описана следующим кинетическим уравнением:

$$\omega = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}. \quad (4.232)$$

Ранее механизм этой цепной неразветвленной реакции уже приводился в виде последовательности стадий:

1. $\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\bullet\text{Cl};$
2. $\text{CO} + \bullet\text{Cl} \xrightarrow{k_2} \bullet\text{COCl};$
3. $\bullet\text{COCl} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{COCl}_2 + \bullet\text{Cl};$
4. $\bullet\text{COCl} \xrightarrow{k_4} \text{CO} + \bullet\text{Cl};$
5. $\bullet\text{Cl} + \bullet\text{Cl} + P \xrightarrow{k_5} \text{Cl}_2 + P.$

Данная цепная реакция может быть рассмотрена как последовательная, в которой реагентами являются CO и Cl_2 , продуктом – COCl_2 , а промежуточными веществами – активные частицы $\bullet\text{COCl}$ и $\bullet\text{Cl}$. Согласно основному постулату химической кинетики, скорость образования продукта реакции на стадии 3 можно представить следующим образом:

$$\omega = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3[\bullet\text{COCl}][\text{Cl}_2]. \quad (4.233)$$

Применим принцип стационарности, в соответствии с которым концентрации промежуточных продуктов $\bullet\text{COCl}$ и $\bullet\text{Cl}$ остаются неизменными, т. е. суммарная скорость их образования равна суммарной скорости их исчезновения:

$$k_2[\text{CO}][\bullet\text{Cl}] = k_3[\bullet\text{COCl}][\text{Cl}_2] + k_4[\bullet\text{COCl}], \quad (4.234)$$

$$k_1[\text{Cl}_2] + k_3[\bullet\text{COCl}][\text{Cl}_2] + k_4[\bullet\text{COCl}] = k_2[\text{CO}][\bullet\text{Cl}] + k_5[\bullet\text{Cl}]^2[P]. \quad (4.235)$$

Дальнейшие преобразования сводятся к решению уравнения (4.235) относительно концентрации $[\bullet\text{Cl}]$, подстановке полученного выражения в (4.234) и решению его относительно концентрации $[\bullet\text{COCl}]$, которую можно использовать для подстановки в уравнение скорости (4.233).

Более просто эти же математические преобразования можно сделать, если сложить уравнения (4.234) и (4.235) и выразить концентрацию $[\bullet\text{Cl}]$:

$$[\bullet\text{Cl}] = \left(\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_5[P]} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.236)$$

Затем подставим уравнение (4.236) в (4.234) и выразим концентрацию $[\bullet\text{COCl}]$:

$$[\bullet\text{COCl}] = \frac{(k_1[\text{Cl}_2])^{1/2}}{(k_5[P])^{1/2}(k_3[\text{Cl}_2] + k_4)}. \quad (4.237)$$

Из допущения *стационарности* процесса (постоянной концентрации $[\bullet\text{COCl}]$) следует квазиравновесность при образовании этой частицы (процесс 2) и ее распаде (процесс 4), т. е. скорости этих процессов много больше, чем скорость процесса 3, и, следовательно, $k_3 \ll k_4$. Тогда можно пренебречь в сумме знаменателя первым слагаемым:

$$[\bullet\text{COCl}] = \frac{(k_1[\text{Cl}_2])^{1/2}}{(k_5[P])^{1/2} k_4}. \quad (4.238)$$

Подставляя уравнение (4.238) в (4.233) и полагая множитель, связанный с геометрией сосуда $[P]$, постоянным, получим уравнение, аналогичное (4.232).

4.6.3. Вероятностная теория кинетики цепных реакций

Рассмотрим *упрощенный* вариант описания кинетики цепных реакций. Введем следующие обозначения:

τ – время продолжительности элементарного акта;

ν – среднее число звеньев цепи, или, иначе говоря, число элементарных актов реакции, вызываемых одной элементарной частицей, первоначально возникшей каким-либо независимым путем (зарождение цепи);

n_0 – число возникающих активных частиц под влиянием внешнего воздействия в единицу времени в единице объема, иначе говоря, скорость зарождения цепи, которая является постоянной;

n – концентрация активных частиц в текущий момент времени;

β – вероятность обрыва цепи (величина, обратная среднему числу звеньев цепи $\beta = \frac{1}{\nu}$; это следует из математического определения вероятности как отношения числа свершившихся событий к общему числу попыток);

δ – вероятность разветвления цепи.

Произведение $\nu \cdot \tau$ будет определять среднее время развития цепи, или время от момента *зарождения* цепи (активной частицы) до ее *обрыва* (гибели активной частицы).

Тогда скорость исчезновения активных частиц для неразветвленных цепных реакций равняется отношению числа этих частиц к их времени жизни

и определяется выражением $\frac{n}{\nu \cdot \tau} = \beta \cdot \frac{n}{\tau}$. Так как вероятность разветвления

цепи действует противоположно вероятности обрыва, то в первом приближении она может быть учтена следующим образом: $(\beta - \delta) \cdot \frac{n}{\tau}$.

Тогда скорость изменения концентрации активных частиц равняется разности скоростей их возникновения и исчезновения:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - (\beta - \delta) \cdot \frac{n}{\tau}. \quad (4.239)$$

Приведем левую часть выражения (4.239) к общему знаменателю и преобразуем его:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n}{\tau} \Rightarrow \frac{dn}{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n} = \frac{1}{\tau} \cdot dt. \quad (4.240)$$

Для решения этого дифференциального уравнения с неразделяющимися переменными произведем замену переменной:

$$n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n = x. \quad (4.241)$$

Тогда $dx = -(\beta - \delta)dn$ (так как n_0 – скорость образования активных частиц является величиной постоянной) и, следовательно, $dn = -\frac{1}{\beta - \delta} \cdot dx$.

Подставим полученное выражение в уравнение (4.240):

$$-\frac{1}{\beta - \delta} \cdot \frac{dx}{x} = \frac{1}{\tau} \cdot dt. \quad (4.242)$$

Проинтегрируем уравнение (4.242) в пределах от нулевого момента времени (начало реакции) до текущего времени t и соответственно от $x_0 = n_0 \cdot \tau$ (в нулевой момент времени $n = 0$) до $x = n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n$:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta - \delta} \int_{n_0 \cdot \tau}^{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n} \frac{dx}{x} &= \frac{1}{\tau} \int_0^t dt, \\ -\frac{1}{\beta - \delta} \cdot \ln \frac{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n}{n_0 \cdot \tau} &= \frac{1}{\tau} \cdot t. \end{aligned} \quad (4.243)$$

Выразим из соотношения (4.243) концентрацию активных частиц n :

$$\begin{aligned} \frac{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n}{n_0 \cdot \tau} &= e^{- (\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}}, \\ (\beta - \delta) \cdot n &= n_0 \cdot \tau - n_0 \cdot \tau \cdot e^{- (\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}}, \\ n &= \frac{n_0 \cdot \tau}{\beta - \delta} \left(1 - e^{- (\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}} \right). \end{aligned} \quad (4.244)$$

Тогда скорость цепной реакции можно выразить как

$$\omega = \frac{n}{\tau} = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-(\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}} \right), \quad (4.245)$$

так как каждая активная частица в каждом элементарном акте взаимодействия за время τ приводит к образованию продукта реакции и регенерируется для последующего развития реакции.

Исследуем уравнение (4.245) для некоторых конкретных случаев:

1. Если $\delta = 0$, то для *неразветвленной* цепной реакции получим:

$$\omega = \frac{n_0}{\beta} \left(1 - e^{-\beta \cdot \frac{t}{\tau}} \right). \quad (4.246)$$

2. Если реакция является *разветвленной*, но вероятность разветвления меньше вероятности обрыва цепи: $0 < \delta < \beta$, т. е. $\beta - \delta > 0$, то при $t \rightarrow \infty$ $\omega \rightarrow n_0/(\beta - \delta) = \text{const}$, так же, как и в случае неразветвленной цепи (реакция протекает в стационарном (контролируемом) режиме).

3. Если реакция является *разветвленной* и вероятность разветвления больше вероятности обрыва цепи: $0 < \delta > \beta$, т. е. $\delta - \beta > 0$, то при $t \rightarrow \infty$ скорость реакции ω неограниченно увеличивается по экспоненциальному закону и заканчивается *взрывом*.

Зависимости скорости реакции от времени при стационарном (кривые 1 и 2) и нестационарном (кривая 3) протекании цепной реакции представлены на рис. 4.22.

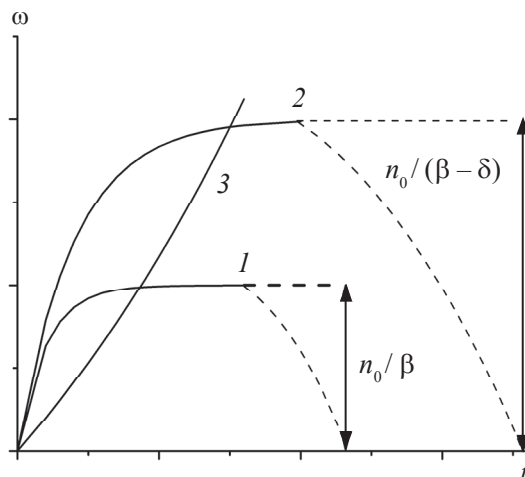


Рис. 4.22. Зависимости скорости цепной реакции от времени:

1, 2 — стационарное протекание реакции; 3 — нестационарное протекание реакции

Характер протекания реакции зависит от внешних параметров (температуры и давления, а также геометрии сосуда). Одна и та же реакция может протекать по взрывному и стационарному механизму.

При очень малых давлениях или очень большой площади поверхности стенок сосуда длина свободного пробега молекул велика, и, следовательно, реализуется большое количество соударений молекул со стенками сосуда, приводящих к дезактивации активных частиц $A^* + P \rightarrow A + P$ путем рассеивания энергии на стенке.

При увеличении давления длина свободного пробега уменьшается и увеличивается число двойных столкновений. Двойные столкновения неактивных частиц могут приводить к активации $A + A \rightarrow A^* + A$, а столкновения активной и неактивной частиц – $A^* + A$ вызывать химическую реакцию, тогда как тройное столкновение – $A^* + A + A$ способствует дезактивации активных частиц. Поэтому при увеличении давления в системе сначала возрастает число двойных столкновений и реакция из стационарного течения переходит во взрывообразное, но при дальнейшем увеличении давления возрастает доля тройных столкновений и большая часть образующихся радикалов дезактивируются, т. е. вновь достигается некоторое *стационарное состояние*, при котором концентрации различных радикалов остаются постоянными и процесс идет медленно, без взрыва.

Если же число двойных столкновений велико, то один или несколько первоначально возникших радикалов в результате лавинообразно нарастающего разветвления процесса вызывают реакцию большой массы вещества, что приводит к *цепному взрыву* (воспламенению) (рис. 4.23).

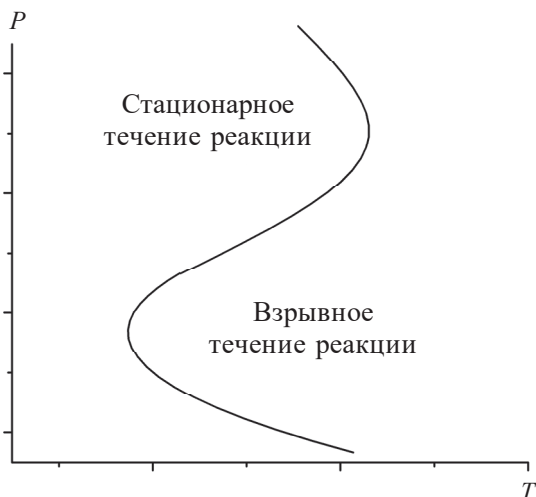


Рис. 4.23. Зависимость границ воспламенения от температуры и давления

В ряде случаев взрыв имеет тепловую природу. *Тепловой взрыв* возникает при обычной (не цепной) экзотермической реакции. При быстром протекании экзотермической реакции выделяемая теплота не успевает отводиться во внешнюю среду, и температура в зоне реакции начинает повышаться. По мере нагревания реагирующих веществ скорости реакции и тепловыделения быстро увеличиваются по экспоненциальному закону (уравнение Аррениуса). Одновременно растет и скорость теплоотдачи, но она растет медленнее, чем скорость тепловыделения, поскольку увеличение скорости теплоотдачи и температуры происходит линейно, так как тепловой поток прямо пропорционален градиенту температуры.

На рис. 4.24 представлены три случая взаимного расположения кривой тепловыделения (кривая 1) и кривых теплоотдачи (кривые 2, 3, 4) в зависимости от температуры. В первом случае (кривые 1 и 2) при температуре $T < T_A$ скорость тепловыделения больше, чем скорость теплоотдачи ($Q_1 > Q_2$), и температура в системе будет повышаться. В точке A скорость тепловыделения равна скорости теплоотдачи, следовательно, разогрев прекратится, и температура будет оставаться постоянной.

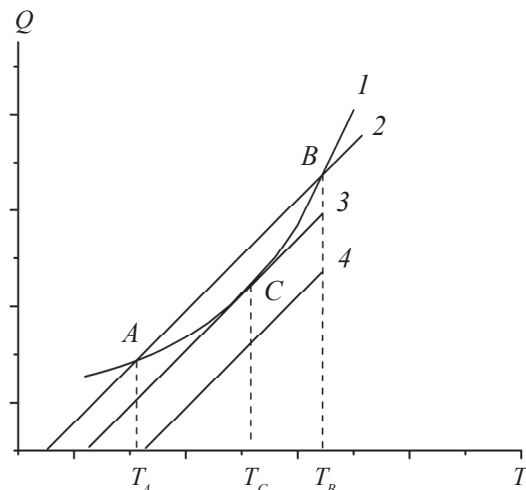


Рис. 4.24. Расположение кривых тепловыделения (1) и теплоотдачи (2–4)

Если же поднять температуру смеси выше T_B , то Q_1 будет опять больше Q_2 , и начнется самопроизвольный разогрев, который может закончиться воспламенением или взрывом. Во втором случае (кривые 1 и 4) скорость тепловыделения при протекании реакции всегда выше скорости теплоотдачи, и поэтому при любой температуре процесс будет идти с саморазогревом. В третьем случае кривые 1 и 3 соприкасаются только в одной точке C. Температура T_C называется температурой воспламенения данной реакционной смеси.

4.7. Кинетика фотохимических реакций

Фотохимическими называются реакции, в которых активация молекул одного из реагирующих веществ осуществляется в результате поглощения кванта света. Фотохимические реакции протекают под влиянием видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей с длинами волн от 100 до 1000 нм. Энергия этих квантов изменяется от 120 до 1200 кДж/моль.

Фотохимические реакции могут протекать в газах, жидкостях и твердых телах. Примерами фотохимических реакций могут служить фотосинтез углеводов, выцветание красок, реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, и т. д.

Закономерности протекания фотохимических реакций описываются несколькими законами фотохимии.

Закон Гротгуса – Дрепера (1817): только те световые лучи вызывают химические изменения, которые поглощаются реагирующей системой. Этот закон очевиден и не имеет исключений. Только поглощенный свет вызывает химические превращения.

Поэтому прежде чем дальше рассматривать закономерности фотохимических реакций, остановимся на законах светопоглощения:

1. *Закон Бугера* (1729) и *Ламберта* (1780): каждый тонкий слой однородной поглощающей среды поглощает определенную долю входящего светового потока.

$$-\frac{1}{I_0} \cdot \frac{dI}{dx} = \text{const}, \quad (4.247)$$

где I_0 – интенсивность входящего потока; x – толщина поглощающего слоя.

2. *Закон Бера*: поглощение света данным тонким слоем пропорционально числу поглощающих молекул, содержащихся в нем.

$$-\frac{dI}{I} = k \cdot n \cdot dx, \quad (4.248)$$

где k – молекулярный коэффициент поглощения; n – число поглощающих свет частиц в единице объема.

Проинтегрируем выражение (4.248) для получения интенсивности света, прошедшего через слой толщиной l :

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l k \cdot n \cdot dx, \quad (4.249)$$

$$\ln I_0 - \ln I = k \cdot n \cdot l \Rightarrow I = I_0 \cdot e^{-k \cdot n \cdot l}. \quad (4.250)$$

В химической практике концентрация обычно выражается в виде молярной концентрации c , а не n (количество частиц в см^3). С учетом связи этих величин $c = \frac{n \cdot 1000}{N_A}$ уравнение (4.250) принимает вид:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (4.251)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность прошедшего света; l – толщина поглощающего слоя; c – концентрация вещества; ε – молярный коэффициент поглощения: $\varepsilon = \frac{k \cdot N_A}{1000}$.

Выражение (4.251) называют законом *Бугера–Ламберта–Бера*.

Закон Вант-Гоффа: количество фотохимически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной веществом энергии света.

Количество энергии A , поглощенной в единицу времени, можно найти по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = I_0 - I = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (4.252)$$

Тогда, согласно закону Вант-Гоффа, скорость фотохимической реакции $\left(-\frac{dc}{dt}\right)$ пропорциональна количеству энергии, поглощенной веществом в единицу времени:

$$\omega = -\frac{dc}{dt} = \text{const} \cdot A. \quad (4.253)$$

Подставляя уравнение (4.252) в (4.253), получим выражение для скорости фотохимической реакции:

$$\omega = -\frac{dc}{dt} = \text{const} \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (4.254)$$

Проанализируем уравнение (4.254):

1. Если реакция происходит в тонком поглощающем слое (l мало), то при разложении степенной функции в ряд можно ограничиться только первыми двумя слагаемыми $e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \approx 1 - \varepsilon \cdot c \cdot l$. Тогда выражение (4.254) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \omega &= \text{const} \cdot I_0 \cdot (1 - 1 + \varepsilon \cdot c \cdot l) = \text{const} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l, \\ k' &= \text{const} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l. \end{aligned} \quad (4.255)$$

$$\omega = k' \cdot c. \quad (4.256)$$

Получаем уравнение, описывающее реакцию *первого* порядка.

2. Если реакция проходит в толстом поглощающем слое (l велико), то при l , стремящемся к бесконечности, $e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \rightarrow 0$, и выражение (4.254) преобразуется к виду:

$$\omega = \text{const} \cdot I_0 = k'' \cdot c^0. \quad (4.257)$$

Получаем зависимость для реакции *нулевого* порядка, т. е. скорость реакции зависит только от интенсивности падающего света, и реакция идет с некоторой постоянной скоростью. Иными словами, вся энергия поглощаемого света расходуется на химические преобразования.

Закон Эйнштейна (закон квантовой эквивалентности; 1912): каждый поглощенный квант ($h\nu$) вызывает изменение одной молекулы. Под изменением понимают любой процесс, как химический, так и физический.

В общем случае можно говорить о том, что при поглощении молекулой кванта света происходит активация: $A + h\nu \rightarrow A^*$.

Число квантов, поглощенных в единицу времени, легко посчитать как отношение поглощенной энергии Q к энергии одного кванта: $Q/h\nu$, и, следовательно, изменению под действием света должны подвергнуться n_a

молекул: $n_a = \frac{Q}{h\nu}$.

Однако не все возбужденные молекулы A^* превратятся в продукты реакции, т. е. окажутся химически измененными; некоторые потеряют приобретенный квант энергии в результате дезактивации – столкновения со стенкой или другой частицей P и пр. Для характеристики полноты протекания фотохимических реакций было введено понятие *квантового выхода*.

К в а н т о в ы м в ы х о д о м реакции называется отношение числа химически измененных молекул к числу поглощенных квантов световой энергии:

$$\gamma = \frac{n_{\text{хим}}}{n_a} = \frac{n_{\text{хим}}}{Q/h\nu}. \quad (4.258)$$

где $n_{\text{хим}}$ – число химически измененных (прореагировавших) молекул.

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от 10^{-3} (фотохимическое разложение метилбромиды) до 10^6 (цепная реакция водорода с хлором). В общем случае чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

Рассмотрим возможные пути развития фотохимической реакции после активации реагирующей частицы. Далеко не всегда следующим за активацией актом является процесс, в результате которого возникают продукты. Такие процессы называют первичными. К первичным процессам относятся:

1. Флюоресценция: $A^* \rightarrow A + h\nu$;

2. Дезактивация при соударении со стенкой сосуда или другой неактивной молекулой: $A^* + P_{\text{(стенка)}} \rightarrow A + P_{\text{(стенка)}}$;

3. Прямая диссоциация: $A^* \rightarrow D_1 + D_2$;

4. Изомеризация с образованием другой конформации: $A^* \rightarrow B$;

5. Реакция с другой молекулой: $A^* + B \rightarrow C$.

Если доминирующим из вышеприведенных будет процесс 5 или 6, то квантовый выход будет близок к 1, однако эксперименты показывают, что лишь единичные реакции идут таким образом. Чаще всего преобладает процесс диссоциации 3. При таком механизме реакции можно ввести понятие *первичного квантового выхода*:

$$\gamma_1 = \frac{\text{число молекул, продиссоциировавших в первичном процессе}}{Q/h\nu}. \quad (4.259)$$

Первичный квантовый выход, таким образом, может быть либо равен 1, если процессы 1 и 2 не проходят, либо меньше 1, при их наличии.

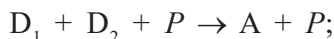
Вторичные реакции протекают с участием промежуточных продуктов, возникших в первичных реакциях с образованием конечных продуктов реакции. Вторичный этап можно тоже характеризовать *квантовым выходом*:

$$\gamma_2 = \frac{\text{число молекул, превратившихся в продукты реакции}}{\text{число молекул, продиссоциировавших в первичном процессе}}. \quad (4.260)$$

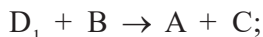
Сравнение выражений (4.258), (4.259) и (4.260) приводит к соотношению $\gamma = \gamma_1 \cdot \gamma_2$.

В качестве возможных вторичных реакций можно выделить следующие:

1. Рекомбинация при столкновении со стенкой или другими молекулами:



2. Реакция с продуктом или другой молекулой с регенерацией A:



3. Нецепные реакции без участия A с образованием продуктов:



4. Нецепные реакции с участием A с образованием продуктов:



5. Цепные реакции без участия A с образованием продуктов:



6. Цепные реакции с участием А с образованием продуктов:



Очевидно, квантовый выход вторичных процессов 1 и 2 меньше единицы, для процесса 3 он будет равен единице, для процесса 4 – двум или трем, а для цепных реакций он будет больше единице.

Все фотохимические реакции в зависимости от величины квантового выхода (табл. 4.4) можно разделить на четыре группы:

1) реакции, в которых квантовый выход $\gamma = 1$ (например, образование пероксида водорода);

2) реакции, в которых $\gamma < 1$ (например, реакция разложения аммиака);

3) реакции, в которых $\gamma > 1$ (например, при образовании озона из кислорода);

4) реакции, в которых $\gamma \gg 1$ (например, при хлорировании водорода на свету).

Ясно, что $\gamma \gg 1$, если возбужденные светом молекулы А распадаются на активные частицы, способные начать цепную реакцию.

Т а б л и ц а 4.4

**Параметры
некоторых фотохимических газовых реакций**

Реакция	Поглощающее свет вещество	Квантовый выход, γ
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	Cl_2	$10^4\text{--}10^6$
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	Cl_2	10^3
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	Cl_2	2–3
$Br_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$	Br_2	1
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	Br_2	2
$3O_2 \rightarrow 2O_3$	O_2	3
$O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2$	O_2	1
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	NH_3	0.14–0.2
$CH_3I \rightarrow (CH_4, C_2H_6, I_2)$	CH_3I	0.01

4.8. Кинетика гетерогенных процессов

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, т. е. в которой реагирующие вещества находятся в разных фазах, называется **гетерогенной**.

Гетерогенный процесс состоит из нескольких стадий:

- 1) *доставка* реагирующих веществ к поверхности раздела фаз (реакционной зоне);
- 2) химическая *реакция*;
- 3) *отвод* продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость всего гетерогенного процесса определяется скоростью наиболее *медленной* стадии.

Если скорость самой реакции значительно больше скоростей подвода реагентов к реакционной зоне и/или отвода продуктов, то общая скорость процесса определяется диффузией. В этом случае говорят, что реакция протекает в *диффузионном* режиме.

Если же сама реакция является наиболее медленной стадией, а диффузия протекает сравнительно быстро, говорят, что реакция протекает в *кинетическом* режиме.

Рассмотрим гетерогенную реакцию $A_{\text{ж}} + B_{\text{тв}} \rightarrow AB$, в которой отвод продуктов происходит быстро и скорость процесса определяется двумя первыми стадиями. Пусть скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка. В начальный момент времени при возникновении соприкосновения реагентов начальная скорость химической реакции определяется уравнением

$$\omega = k \cdot c_A. \quad (4.261)$$

По мере расходования компонента А его концентрация вблизи поверхности твердого вещества В уменьшается (c_A^s), следовательно, уменьшается скорость химической реакции:

$$\omega = k \cdot c_A^s. \quad (4.262)$$

где c_A^s — концентрация вещества А вблизи поверхности раздела фаз. Вследствие возникшего градиента концентрации вещества А между поверхностью реакции и глубиной раствора возникает поток диффузии, плотность которого растет по мере развития химической реакции:

$$J_A^{\text{диф}} = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx}, \quad (4.263)$$

где $J_A^{\text{диф}}$ — плотность потока диффузии; D_A — коэффициент диффузии; $\frac{dc_A}{dx}$ — градиент концентрации.

Таким образом, скорость химической реакции во времени уменьшается, а поток диффузии растет. В результате будет достигнут *квазистационарный* режим, при котором скорость подвода вещества равна скорости расходования в результате химической реакции: $J_A^{\text{диф}} = \omega$.

Учитывая, что скорость и плотность потока диффузии равны, получим:

$$\omega = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} = k \cdot c_A^s. \quad (4.264)$$

Распределение концентрации вблизи поверхности раздела фаз схематично показано на рис. 4.25.

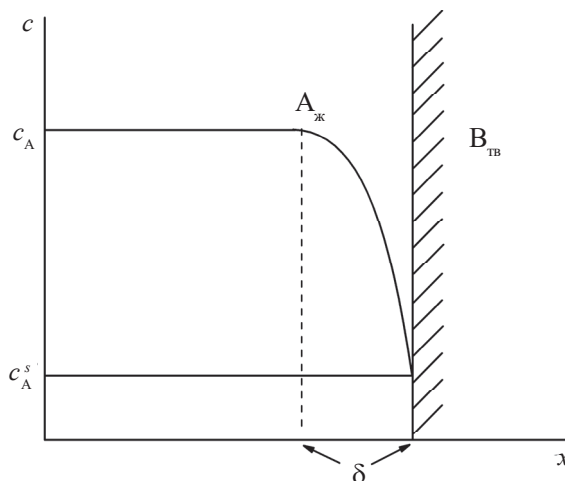


Рис. 4.25. Распределение концентрации вблизи поверхности раздела фаз при гетерогенной реакции

В первом приближении будем считать, что градиент концентрации вблизи поверхности, на которой происходит реакция, имеет линейный характер:

$$\frac{dc}{dx} \approx \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_A^s - c_A}{\delta}, \quad (4.265)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, в котором происходит основное изменение концентрации.

Подставляя выражение (4.265) в (4.264), получим:

$$-D \cdot \frac{c_A^s - c_A}{\delta} = k \cdot c_A^s. \quad (4.266)$$

Обозначая отношение $\frac{D}{\delta} = \beta$, преобразуем выражение (4.266) к виду:

$$\beta \cdot (c_A - c_A^s) = k \cdot c_A^s. \quad (4.267)$$

Отсюда можно найти концентрацию вещества А вблизи поверхности В:

$$c_A^s = \frac{\beta \cdot c_A}{\beta + k}, \quad (4.268)$$

и выразить скорость реакции через концентрацию вещества в объеме:

$$\omega = k \cdot c_A^s = k \cdot \frac{\beta \cdot c_A}{\beta + k} = k^* \cdot c_A. \quad (4.269)$$

Таким образом, весь процесс описывается уравнением первого порядка с эффективной константой скорости $k^* = \frac{k \cdot \beta}{\beta + k} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}}$, где $\frac{1}{k}$ называют химическим сопротивлением, а $\frac{1}{\beta}$ – диффузионным сопротивлением системы.

Проанализируем выражение (4.269):

1. Если $k \ll \beta$ или $\frac{1}{k} \gg \frac{1}{\beta}$, т. е. диффузия происходит быстрее химической реакции (химическое сопротивление больше диффузионного), то $k^* \approx k$, $c_A^s \approx c_A$ и $\omega = k \cdot c_A$. Реакция идет в *кинетическом* режиме.

2. Если $k \gg \beta$ или $\frac{1}{k} \ll \frac{1}{\beta}$, т. е. диффузия происходит медленнее, чем химическая реакция (диффузионное сопротивление больше химического), то $k^* \approx \beta$, $c_A^s \approx \frac{\beta \cdot c_A}{k}$, $c_A^s \ll c_A$ и $\omega = \beta \cdot c_A$ (порядок реакция также первый, но скорость процесса определяется параметрами диффузии: коэффициентом диффузии D_A и толщиной диффузионного слоя δ). Реакция протекает в *диффузионном* режиме.

Когда k и β соизмеримы друг с другом, наблюдается переходный режим. При этом с повышением температуры скорость химической реакции увеличивается, и процесс сдвигается в диффузионную область. С другой стороны, увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению скорости диффузии (вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя δ) и сдвигу процесса в кинетическую область.

При кинетическом анализе гетерогенных химических реакций важно установить, какой из процессов является лимитирующим. Так, например, сильная зависимость скорости процесса от температуры и отсутствие зависимости от условий перемешивания могут свидетельствовать в пользу кинетического режима протекания процесса.

4.9. Каталитические реакции

4.9.1. Особенности каталитических реакций

К а т а л и з о м называется явление ускорения скорости химической реакции в присутствии химически «инертного» по отношению к ней вещества, которое не расходуется в ходе химической реакции и остается химически неизменным. Вещества, ускоряющие протекание химических реакций, называются **к а т а л и з а т о р а м и**. Примерами каталитических процессов являются: синтез аммиака в присутствии железа, контактный способ получения серной кислоты, ферментативные процессы в живых организмах и т. д.

Явление катализа известно достаточно давно и было описано еще *Берцелиусом* как действие некой таинственной силы *vis occulta*. Позже *Оствальд*, проводя аналогию при описании скорости реакции с законом Ома в виде соответствующей формулы:

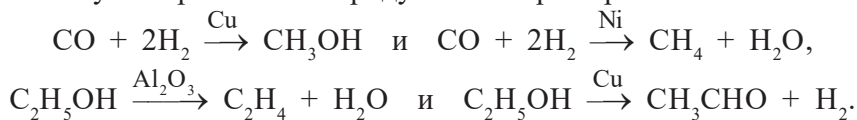
$$\text{скорость реакции} = \frac{\text{движущая сила реакции}}{\text{химическое сопротивление}}, \quad (4.270)$$

полагал, что действие катализатора заключается в уменьшении некоего «химического сопротивления».

Современная теория катализа предполагает, что катализатор не является инертным веществом, а принимает непосредственное участие в определенных стадиях процесса. При этом образуются промежуточные вещества или устанавливаются взаимодействия между материалом катализатора и реагентами, что изменяет механизм реакции, понижая, таким образом, эффективную энергию активации процесса. Следует отметить, что для обратимых реакций *катализатор не смещает состояние термодинамического равновесия*, а лишь ускоряет его достижение.

Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как *специфичность* и *селективность* действия. *С п е ц и ф и ч н о с т ь* катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т. д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т. д.

С е л е к т и в н о с т ь катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты. Например:



Все каталитические реакции обычно разделяют на две группы, в которых реализуется: *гомогенный* катализ (когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе – газовой или жидкой) и *гетерогенный* катализ (когда катализатор и реагенты находятся в разных фазах). Чаще всего катализатор представляет собой твердое вещество, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе. В некоторых органических реакциях катализатор и реагенты находятся в двух жидких несмешивающихся фазах.

При *гомогенном* катализе процессы идут в глубине фазы, и действие катализатора заключается в образовании промежуточных веществ. В ряде случаев эти промежуточные вещества можно выделить в индивидуальном состоянии, а в других это лабильные короткоживущие образования, выделить которые невозможно, можно лишь зафиксировать их присутствие по изменению некоторых физических свойств, таких как цвет, коэффициент преломления, электропроводность и пр.

В *гетерогенном* катализе реакция происходит на границе раздела фаз – поверхности катализатора – и связана с адсорбцией (хемосорбцией) веществ на поверхности и протеканием различных процессов. Поскольку в гетерогенном катализе реакция происходит на границе раздела, то особое внимание уделяется получению катализаторов с очень развитой поверхностью.

Реакции, в которых катализатором являются продукты реакции, называются *автокаталитическими*. Скорость таких реакций проходит через максимум, причем в начальный момент времени будет существовать некоторый период индукции, требующийся для накопления катализатора, когда скорость реакции близка к нулю. К автокаталитическим реакциям относится, например, гидролиз сложных эфиров в водных растворах, ускоряемый действием образующихся в процессе кислот: $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOON} + \text{R}'\text{OH}$.

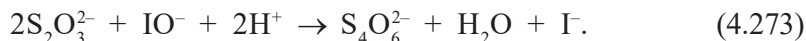
Описанию механизмов и различных теорий каталитических реакций посвящено большое количество специальной литературы. В нашем учебнике мы лишь слегка коснемся нескольких самых общих вопросов описания каталитических процессов.

4.9.2. Гомогенный катализ

Большое количество *гомогенных* реакций можно ускорить путем добавления небольшого количества катализатора. Например, скорость реакции окисления тиосульфат-ионов перекисью водорода можно увеличить при добавлении небольшого количества иодид-ионов:



Предполагается, что механизм каталитического действия иодид-ионов заключается в образовании йодноватистой кислоты в качестве промежуточного вещества, а реакция протекает в две стадии по следующей схеме:



Таким образом, иодид-ионы остаются неизменными в ходе суммарной реакции, а скорость суммарного процесса увеличивается.

Кинетическое описание подобного рода гомогенной каталитической реакции в растворе можно провести с привлечением теории переходного комплекса. Предположим, что взаимодействие веществ А и В в отсутствие катализатора протекает через образование переходного комплекса AB^\ddagger :



а в присутствии катализатора (К) процесс идет иначе и в несколько стадий. На первой, которая является обратимой, идет образование промежуточного вещества АК:



Это вещество вступает во взаимодействие со вторым реагентом через образование переходного комплекса:



На завершающей стадии переходный комплекс разлагается с образованием продуктов и выделением катализатора:



Скорость реакции можно выразить стандартным кинетическим уравнением для реакции первого порядка:

$$\omega = \frac{d[\text{продукты}]}{d\tau} = k_3[\text{ABK}^\ddagger]. \quad (4.278)$$

В стационарных условиях скорость образования переходного комплекса по реакции (4.276) равна скорости реакции исчезновения (4.277), поэтому

$$k_2[\text{AK}][\text{B}] = k_3[\text{ABK}^\ddagger]. \quad (4.279)$$

Аналогичным образом принцип стационарности может быть применен и к промежуточному веществу АК:

$$k_1[\text{A}][\text{K}] = k_{-1}[\text{AK}] + k_2[\text{AK}][\text{B}]. \quad (4.280)$$

Решим уравнение (4.280) относительно концентрации АК:

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_{-1} + k_2[B]}. \quad (4.281)$$

Подставим получившееся выражение в уравнение (4.279) и решим его относительно концентрации переходного комплекса АВК[‡]:

$$[ABK^{\ddagger}] = \frac{k_2}{k_3} \frac{k_1[A][B][K]}{k_{-1} + k_2[B]}. \quad (4.282)$$

Подставляя полученный результат в уравнение (4.278), получаем уравнение для скорости каталитической реакции:

$$\omega = \frac{d[продукты]}{d\tau} = \frac{k_2 k_1 [A][B][K]}{k_{-1} + k_2 [B]}. \quad (4.283)$$

Полученное уравнение иллюстрирует влияние концентрации катализатора на скорость химической реакции. Анализ предельных случаев позволяет выделить два типа катализаторов.

1. Предположим, что $k_{-1} \gg k_2[B]$, т. е. скорость распада промежуточного вещества АК во много раз больше скорости его взаимодействия с веществом В – образования переходного комплекса АВК[‡]. Тогда вторым слагаемым в знаменателе уравнения (4.283) можно пренебречь:

$$\omega = \frac{d[продукты]}{d\tau} \approx \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [K][A][B]. \quad (4.284)$$

Сравнивая полученное выражение с обычным, записанным для бимолекулярной реакции (4.274):

$$\omega = k[A][B], \quad (4.285)$$

получаем

$$k \approx \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [K]. \quad (4.286)$$

Порядок реакции, протекающей в отсутствие катализатора и при его присутствии, не изменяется; постоянная концентрация катализатора входит как сомножитель в величину константы скорости, увеличивая ее. При этом концентрация промежуточного продукта АК имеет квазиравновесное значение (доминирует процесс в выражении (4.275), в то время как процесс в выражении (4.276) замедлен). Концентрация АК определяется константой равновесия процесса из уравнения (4.275): $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, входящей в уравнение

для константы скорости реакции (4.286). Промежуточное вещество АК с квазиравновесной концентрацией в процессе каталитической реакции называют *промежуточным продуктом Аррениуса*.

2. Другой предельный случай соответствует ситуации $k_{-1} \ll k_2[B]$, т. е. реакция (4.276) протекает практически мгновенно, и образовавшееся вещество АК полностью расходуется на образование комплекса ABK^\ddagger , не успевая разложиться. В этом случае можно пренебречь первым слагаемым в знаменателе уравнения (4.283):

$$\omega = \frac{d[\text{продукты}]}{d\tau} \approx k_1[A][K]. \quad (4.287)$$

Сравнение полученного уравнения (4.287) с уравнением (4.285) приводит к следующему:

$$k \approx k_1[K]. \quad (4.288)$$

Здесь так же, как и в предыдущем случае, концентрация катализатора увеличивает константу скорости, входя в нее в виде сомножителя, но при этом общий порядок реакции уменьшается; частный порядок по веществу В становится равным нулю. Концентрация такого промежуточного продукта АК далека от равновесной (АК практически сразу вступает в реакцию с В), и его называют *веществом Вант-Гоффа*. Энергетическая схема вышеописанных процессов представлена на рис. 4.26.

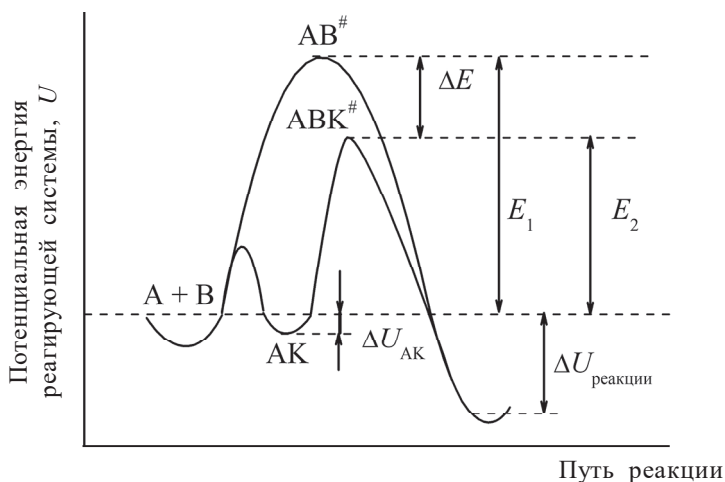


Рис. 4.26. Энергетические профили некаталитической и каталитической реакций:

E_1 — энергия активации некаталитической реакции;
 E_2 — энергия активации каталитической реакций

Действительно, даже относительно небольшое уменьшение энергии активации суммарного процесса может приводить к существенному ускорению реакции. Так, например, процесс разложения уксусного альдегида на метан и угарный газ при 800 К ускоряется парами йода:



Ступенчатый механизм каталитического действия паров йода можно представить следующими уравнениями:



Экспериментально определенные энергии активации реакции, протекающей без катализатора и в его присутствии, составляют 10.9 кДж/моль и 7.8 кДж/моль соответственно. Разница между ними (3.2 кДж/моль) составляет примерно 28 %. Предполагая в первом приближении, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для реакции в присутствии катализатора и без него примерно одинаков, получаем:

$$\frac{k_{\text{с кат}}}{k_{\text{без кат}}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = e^{\frac{3100}{8.314 \cdot 800}} \cong 3000, \quad (4.292)$$

т. е. уменьшение энергии активации менее чем на 30 % приводит к возрастанию скорости в 3000 раз.

4.9.3. Гетерогенный катализ

При *гетерогенном* катализе катализатор представляет собой твердое вещество, а реагирующие вещества могут находиться в газовой фазе или в растворе.

По способу осуществления различают гетерогенно-каталитические процессы с неподвижным катализатором, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0.3–1.0 см), и с подвижным (плавающим, диспергированным), когда его применяют в измельченном виде, причем катализатор способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

Важным свойством катализаторов является избирательность их действия, т. е. для одних и тех же веществ данный катализатор увеличивает скорость только одной из возможных реакций и заметно не влияет на скорость других. Примером могут служить каталитические превращения этилового спирта:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$	Продукты	Катализатор и температура
	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	Медь или никель, 200–250 °C
	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 или ThO_2 , 350 °C
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 или ThO_2 , 250 °C
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Медь, 300 °C
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	ZnO или Cr_2O_3 , 400–450 °C

Некоторые вещества, взятые в ничтожном количестве, способны понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества называют *каталитическими ядами*, а само явление называется *отравлением катализатора*. Типичными каталитическими ядами являются соединения серы, синильная кислота, монооксид углерода, ртуть и ее соединения, соединения фосфора, мышьяка и др. Отравление катализатора в большинстве случаев происходит в результате адсорбции яда и блокирования активных центров поверхности. Например, выход продуктов реакции окисления аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе при 1020 К равен 94 %, однако незначительное содержание в газовой смеси фосфида водорода (~ 0.0002 об.%) снижает выход продуктов окисления до 3 % и менее. Содержание серы в количестве 0.01 % в железе, используемом в качестве катализатора при синтезе аммиака, в значительной степени подавляет активность катализатора, а при 0.1 % серы железо полностью теряет каталитические свойства.

В ряде случаев при добавлении к катализатору малых количеств вещества, которое само по себе не обладает каталитическими свойствами для данного процесса, активность катализатора увеличивается. Такие вещества называют *промоторами*, или *модификаторами*. Их действие, по-видимому, связано с образованием на поверхности новых активных центров. В качестве промоторов используются металлы, оксиды металлов, соли.

Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от гомогенного. Атомы или группы атомов на поверхности катализатора образуют с реагирующими веществами активированные комплексы или неустойчивые промежуточные соединения. Благодаря этому снижается энергия активации химической реакции. Однако механизм процесса в гетерогенном катализе сложнее, чем в гомогенном. Гетерогенная химическая реакция протекает через ряд последовательных стадий:

- 1) диффузия исходных веществ из глубины потока к поверхности катализатора;
- 2) диффузия исходных веществ в порах зерна катализатора;
- 3) адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов реакции с внутренней поверхности зерна к поверхности пор;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности катализатора в глубь потока.

Любая из этих стадий может быть лимитирующей.

В связи с этим различают следующие основные кинетические области протекания гетерогенной каталитической реакции:

1) внешнекинетическая область – скорость процесса лимитируется самой химической реакцией, протекающей на внешней поверхности катализатора;

2) адсорбционная область – скорость реакции лимитируется адсорбцией исходных веществ на поверхности катализатора или десорбцией продуктов реакции;

3) внешнEDIффузионная область – скорость процесса лимитируется скоростью диффузии к внешней поверхности катализатора или скоростью диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора в глубь потока;

4) внутридиффузионная область – скорость реакции лимитируется диффузией исходных веществ от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности или диффузией продуктов реакции в обратном направлении;

5) внутрикинетическая область – скорость процесса определяется химической реакцией на поверхности пор зерна, т. е. на внутренней поверхности катализатора.

В основе современных представлений о гетерогенном катализе лежат положения о том, что первичной стадией катализа является адсорбционный процесс, в результате которого молекулы исходных веществ образуют неустойчивое химическое соединение с поверхностью катализатора без образования новой фазы. При этом предполагается, что молекулы промежуточного соединения связываются с локальными участками поверхности катализатора, называемыми *активными центрами*. Поэтому одним из главных вопросов любой теории гетерогенного катализа является представление об активном центре.

Первое представление об активном центре было дано *Тейлором* (1925). Согласно его теории, поверхность катализатора не является идеальной. На ней имеются дефекты кристаллической решетки, представляющие собой трещины, ребра, пики и т. д. Атомы катализатора, располагающиеся на этих дефектах, являются слабосвязанными вследствие ненасыщенности связей. Области дефектов на поверхности катализатора обладают повышенным запасом свободной энергии. Именно на этих участках поверхности и происходит адсорбция молекул участников реакции. Представления Тейлора об адсорбции реагирующих веществ на активных центрах катализатора получили название *теории активных центров* гетерогенного катализа.

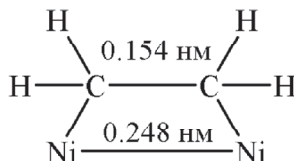
Дальнейшее развитие представлений об активных центрах на поверхности катализаторов было осуществлено в трудах *А. А. Баландина* (1929), который создал *мультиплетную теорию* гетерогенного катализа. В основе мультиплетной теории лежат два принципа: принцип геометрического соответствия и принцип энергетического соответствия.

Согласно принципу *геометрического соответствия*, расположение адсорбционных мест в активном центре должно соответствовать геометрическому строению молекул адсорбирующегося вещества. Группы атомов активного центра, участвующие в образовании промежуточного соединения, получили название *мультиплеты* (дуплеты, триплеты, квадруплеты и т. д.), а само промежуточное соединение называется *мультиплетным комплексом*.

Необходимость геометрического соответствия можно пояснить на примере реакции гидрирования этилена на никеле:



При образовании мультиплетного комплекса двойная связь в молекуле этилена переходит в одинарную, и свободными валентностями оба атома углерода присоединяются к двум атомам дублета на поверхности никеля:



Углы между одинарными связями углерода составляют 120° , и длина одинарной связи C–C равна 0.154 нм. Принцип геометрического соответствия, как видно из схемы, требует, чтобы расстояние между атомами дуплета было больше расстояния между атомами C–C и при образовании мультиплетного комплекса не было большого искажения углов между связями. Поверхность никеля удовлетворяет этому условию.

Однако принципа геометрического соответствия недостаточно для проявления каталитической активности катализатора, необходимо еще и определенное соответствие между энергиями связи атомов в молекулах реагирующих веществ и в мультиплетном комплексе – принцип *энергетического соответствия*. При этом энергии связи реагирующих молекул с активными центрами на поверхности катализатора должны быть оптимальными и находиться в определенном соответствии с энергиями связей атомов в молекулах реагирующих веществ. Энергетический уровень мультиплетного комплекса должен находиться примерно в середине между энергетическими уровнями исходных молекул и продуктов реакции, а энергии активации его образования и распада на продукты должны быть минимальными.

Мультиплетная теория сыграла положительную роль в развитии катализа, так как позволяла решать практическую задачу подбора и поиска новых катализаторов.

В 1939 г. *Н. И. Кобозев* предложил теорию, получившую название *теории активных ансамблей*, в которой предполагалось, что активными центрами

служат атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела (аморфная, докристаллическая фаза).

Поверхность твердого носителя считается неоднородной и состоит из большого числа микроскопических участков – блоков или областей миграции, разделенных энергетическими и геометрическими барьерами (рис. 4.27, а). При нанесении на поверхность носителя металла-катализатора в каждую такую область попадает определенное число атомов металла, которые могут под влиянием теплового движения перемещаться только в пределах области, но переход их из одной зоны миграции в другую затруднен из-за наличия между ними геометрических (рис. 4.27, б) и энергетических (рис. 4.27, в) барьеров.

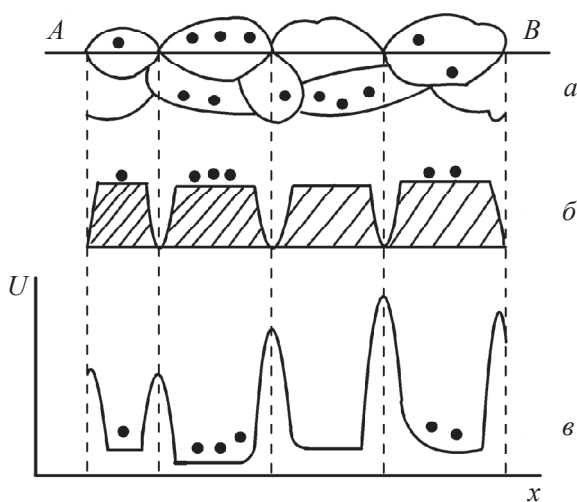


Рис. 4.27. Распределение атомов адсорбированного катализатора на носителях при различной структуре поверхности (а–в)

Число атомов металла-катализатора внутри зон миграции называется *ансамблем*. В разных областях миграции может находиться разное число атомов металла. Но каталитическое действие, согласно теории, проявляют только ансамбли с определенным числом атомов металла внутри области миграции. Такие ансамбли получили название *активных*.

Существует также *электронная теория* гетерогенного катализа, развитая в работах Л. В. Писаржевского, Ф. Ф. Волькенштейна, Хауфе и др. В этой теории особенности взаимодействия молекул реагирующих веществ с поверхностью катализатора рассматриваются на основе зонной теории распределения электронов по энергетическим уровням в твердых телах.

В твердом теле электронные энергетические уровни атома расщепляются на энергетические полосы: между энергетической полосой валентных электронов (валентная зона) и энергетической полосой возбужденных электронов

(зона проводимости) располагается запрещенная зона, для преодоления которой и перехода из валентной зоны в зону проводимости электрону необходимо иметь некоторую избыточную энергию активации, равную ширине запрещенной полосы (рис. 4.28).

После перехода электрона в зону проводимости в валентной зоне остается дырка, которая соответствует аниону, лишенному электрона. Дырка способна перемещаться по анионной подрешетке (дырочная проводимость или *p*-проводимость). В идеальном кристалле полупроводника имеется одинаковое число свободных электронов и дырок и имеет место смешанная *n*- и *p*-проводимость.

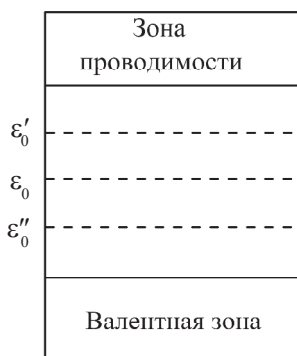


Рис. 4.28. Схема валентной зоны и зоны проводимости

В зонной теории относительное количество электронов и дырок в полупроводнике характеризуется *уровнем энергии Ферми*, который расположен в идеальном кристалле примерно посередине между валентной зоной и зоной проводимости ε_0 . Внедрение в узлы кристаллической решетки кристалла донорных или акцепторных примесей приводит к возникновению избыточного количества электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. При этом уровень Ферми смещается вверх ε'_0 (при наличии донорной примеси, имеющей лишние электроны) или вниз ε''_0 (при наличии акцепторной примеси, имеющей недостаток электронов) (см. рис. 4.28).

Свободные валентности (электроны и дырки) могут перемещаться по кристаллу, образуя на поверхности полупроводника слабые одноэлектронные или прочные двухэлектронные связи (акцепторная и донорная) с адсорбированными частицами. В идеальном кристалле уровень Ферми равен ε_0 и доля слабой связи является преобладающей. При смещении уровня Ферми в валентную зону или зону проводимости преобладающей становится прочная донорная или акцепторная связь соответственно. Таким образом, в зависимости от характера полупроводника на нем будет протекать адсорбция преимущественно на прочной акцепторной или донорной связи и, соответственно, будет изменяться селективность полупроводникового катализатора.

Контрольные вопросы и задания

1. Что составляет предмет химической кинетики?
2. Дайте определение следующим понятиям: скорость химической реакции (истинная, средняя, по компоненту), порядок реакции (частный, общий), молекулярность, период полупревращения. Приведите примеры моно-, би- и тримолекулярных реакций. В чем заключается различие понятий «молекулярность» и «порядок» химической реакции?
3. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. Каков физический смысл константы скорости реакции? От каких факторов зависит константа скорости химической реакции?
4. Выведите интегральные кинетические уравнения для односторонних реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Какова размерность константы скорости для реакций различных порядков? Могут ли совпадать размерности для скорости реакции и константы скорости реакции? Получите выражения для расчета времени полупревращения для односторонних реакций разных порядков. Зависит ли (если да, то каким образом) время полупревращения от начальной концентрации реагирующих веществ?
5. В чем заключаются методы определения порядка реакций? Охарактеризуйте интегральные и дифференциальные методы определения частных порядков реакции. Укажите достоинства и недостатки каждого метода.
6. Выведите кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций первого порядка. Укажите отличительные особенности сопряженных реакций. Постройте графические зависимости изменения концентраций реагентов и продуктов от времени для обратимой, параллельной и последовательной реакций.
7. Как изменяется скорость химической реакции при повышении температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме. Дайте определение понятию «энергия активации».
8. Сформулируйте основные положения теории активных соударений для односторонних бимолекулярных реакций. Получите основное математическое выражение теории активных соударений. Какие реакции называют нормальными, медленными и быстрыми? Перечислите достоинства и недостатки теории активных соударений.
9. Объясните механизм протекания мономолекулярных реакций с помощью теории Линдемана. Получите выражение для расчета средней продолжительности жизни реагирующих молекул в мономолекулярной реакции.
10. Сформулируйте основные положения теории активированного комплекса. Получите основное математическое уравнение теории. Перечислите ее достоинства и недостатки.
11. Каков физический смысл энергии активации в теории Аррениуса, активных соударений и переходного состояния? Какая из теорий позволяет теоретически рассчитать энергию активации? Как экспериментально определить энергию активации?

12. Какие реакции называют «цепными»? Перечислите основные стадии цепной реакции. Приведите примеры реакций с неразветвленной и разветвленной цепью. Как изменение давления в системе влияет на характер протекания цепной реакции (стационарное/взрывное течение)?

13. Какие реакции называют фотохимическими? От каких факторов зависит скорость фотохимических реакций? Поясните, в каких случаях кинетика фотохимического процесса описывается реакцией нулевого или первого порядка. Что такое «квантовый выход»?

14. Какие реакции называют гетерогенными? Перечислите основные стадии гетерогенного процесса. Поясните, в каких случаях гетерогенная реакция протекает в диффузионном режиме, а в каких – в кинетическом. Дайте определение понятию «катализатор». Поясните механизм действия катализатора.

15. При смешении равных объемов растворов веществ А и В с одинаковой концентрацией происходит реакция $A + B \rightarrow C$. Через 1 ч прореагировало 75 % вещества А. Сколько вещества А останется в растворе через 2 ч, если реакция имеет: а) первый порядок по А и нулевой по В; б) первый порядок по А и В; в) нулевой порядок по А и В.

16. Выведите кинетическое уравнение для реакции $A \rightarrow \text{продукты}$, имеющей порядок $\frac{1}{2}$. Получите выражение для периода полураспада вещества в этой реакции.

17. Получите выражения для константы скорости реакции первого порядка, используя величины исходного и общего давлений для реакций $A \rightarrow B + C$ и $A \rightarrow B + C + D$, если исходное вещество А и все продукты – газообразные вещества.

18. Какая из реакций – первого, второго или третьего порядка – закончится быстрее, если начальные концентрации веществ равны 1 моль/л и все константы скорости, выраженные через моль/л и секунды, равны 1?

19. Для односторонних реакций первого порядка: а) $A \rightarrow 2B$; б) $A \rightarrow B$; в) $A + 2B \rightarrow \text{продукты}$, постройте графики зависимости концентраций веществ А и В от времени. Как соотносятся между собой тангенсы углов наклона касательных, проведенных к кинетическим кривым при произвольном фиксированном времени?

20. В некоторой реакции целочисленного порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 0.5 моль/л была достигнута за 4 мин при начальной концентрации 1 моль/л и за 5 мин при начальной концентрации 2 моль/л. Установите порядок реакции.

21. В элементарной реакции $nA \rightarrow B$ период полураспада вещества А составляет $\tau_{1/2}$, а время распада А на 75 % – соответственно $\tau_{3/4}$. Докажите, что отношение $\tau_{3/4} / \tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации, а определяется только порядком реакции n .

22. Сумма констант скоростей обратимой реакции первого порядка рассчитывается по уравнению: $k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{L}{L-x} \right)$. Объясните, в чем состоит физический смысл величины L ?

23. Постройте графики зависимости концентраций веществ А и В, участвующих в обратимой реакции первого порядка по схеме $A \rightleftharpoons B$, от времени для случая $K_{\text{равн}} > 1$

и $K_{\text{равн}} < 1$. Покажите связь между константой равновесия и константами скоростей прямой и обратной реакций.

24. Для двух односторонних параллельных реакций первого порядка ($A \rightarrow B$ и $A \rightarrow D$) константы скорости соответственно равны 2.0 с^{-1} и 0.5 с^{-1} . Начальная концентрация исходного вещества A – 2 моль/л . Рассчитайте концентрации веществ B и D в момент времени, соответствующий периоду полураспада вещества A .

25. В параллельных реакциях первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B$ и $A \xrightarrow{k_2} C$ выход вещества B равен 53% , а время превращения A на $\frac{1}{3}$ равно 40 с . Найдите k_1 и k_2 .

26. Постройте график изменения концентраций веществ участников реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$ от времени. Как соотносятся между собой положение максимума на кривой c_B и перегиба на кривой c_D ?

27. Энергия активации реакции A в 3 раза больше, чем энергия активации реакции B . Скорость какой реакции больше? Изобразите температурные зависимости констант скоростей этих реакций в координатах Аррениуса.

28. Две реакции имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, а энергия активации первой на $16\,628 \text{ Дж}$ больше. Во сколько раз различаются константы скорости этих реакций при 1000 К ?

29. Если реакция первого порядка имеет энергию активации $25\,000 \text{ кал/моль}$ и в уравнении $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ значение A равно $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, то при какой температуре период полураспада для этой реакции будет равен: а) 1 мин ; б) 30 сут ?

30. Зависимость константы скорости разложения фосфина $4\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ от температуры выражается уравнением $\lg K = -\frac{1896}{T} + 2 \lg T + 12.130$. Рассчитайте опытную энергию активации этой реакции при 800 К .

31. При описании реакции, протекающей в газовой фазе с изменением давления, обнаружен переход от кинетического уравнения первого порядка к уравнению второго порядка. Дайте объяснение этому явлению.

32. Как соотносятся между собой общее количество соударений и количество активных соударений согласно теории активных соударений?

33. Каков принцип деления реакций на реакции «быстрые», «нормальные» и «медленные», исходя из результатов теории активных соударений? Как их существование объясняется в рамках теории переходного комплекса?

34. Какой смысл приобретает в теории переходного состояния стерический фактор, вводимый в теории активных соударений?

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5.1. Особенности электрохимических процессов

5.1.1. Плотность тока как мера скорости электрохимической реакции

При рассмотрении равновесия на границе «электрод – электролит», которое может быть описано реакцией



где *Ox* означает некую окисленную форму, а *Red* – восстановленную форму, процесс в сторону образования восстановленной формы и обратный процесс – в сторону образования окисленной формы идут с одинаковыми скоростями. При этом электроны не подводятся и не отводятся во внешнюю цепь, иными словами, ток во внешней цепи отсутствует ($I = 0$). Если через цепь начинает проходить электрический ток, т. е. от внешнего источника на границу раздела фаз поступают или от нее отводятся электроны, то равновесие нарушается, и по принципу Ле Шателье в системе начинает протекать суммарный процесс, направленный в сторону возвращения к равновесному состоянию. Это означает, что если электроны подводятся, то в большей степени происходит процесс *восстановления* (связывания электронов), а при отведении электронов преимущественно идет процесс *окисления* (выделения электронов). Здесь уместно напомнить, что в электрохимии электрод, на котором идет процесс восстановления, называют *катодом*, а тот, на котором происходит окисление, – *анодом*. Следовательно, первый из перечисленных процессов называют *катодным процессом*, а второй – *анодным процессом*.

Таким образом, при пропускании постоянного тока через цепь на электродах происходят электрохимические превращения в форме процессов окисления и восстановления, а в целом в системе – суммарная химическая реакция. Процессы на электродах представляют собой гетерогенные реакции, а их скорости могут быть связаны с токовыми характеристиками. Действительно, в соответствии с уравнением реакции (5.1) количество вещества, претерпевшего электрохимическое превращение в единицу времени на единичной площади электрода (что тождественно скорости реакции), пропорционально количеству заряда, прошедшего через единичную площадь электрода за единицу времени (что тождественно плотности тока). Математически количество вещества, претерпевшего электрохимическое превращение в единицу времени на единичной площади электрода (ω), можно связать

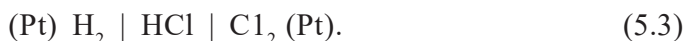
с плотностью электрического тока, протекающего через электрод i , следующим соотношением:

$$i = zF\omega. \quad (5.2)$$

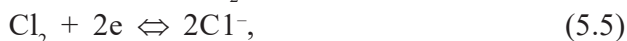
Это вытекает из законов сохранения и соответствует объединенному закону Фарадея. Поэтому плотность (или сила) тока может служить мерой скорости электрохимической реакции. С другой стороны, увеличение приложенного напряжения приводит к увеличению силы тока, а следовательно, и скорости электрохимического процесса. Таким образом, одной из главных задач электрохимической кинетики является установление взаимосвязи между потенциалом электрода и скоростью электрохимического процесса.

5.1.2. Поляризация электродов. Напряжение разложения

Рассмотрим гальваническую ячейку, составленную из водородного и хлорного газовых электродов:



В условиях разомкнутой внешней цепи на электродах устанавливаются равновесия:



а значит, соответствующие процессы окисления и восстановления на каждом из электродов идут с одинаковыми скоростями. Вследствие того, что потенциал хлорного электрода более положителен, при замыкании внешней цепи электроны в ней будут переноситься от водородного к хлорному электроду. Это приведет к смещению равновесия на каждом из электродов и самопроизвольному протеканию процессов, стремящихся вернуть равновесные состояния: окисления на водородном электроде и восстановления на хлорном электроде. Для того чтобы заставить протекать процессы на электродах в противоположных направлениях (восстановление водорода и окисление хлора), необходимо приложить внешнее напряжение, несколько *большее* по значению и направленное противоположно ЭДС гальванического элемента. При протекании тока (хоть в случае работы гальванического элемента, хоть в случае электролиза) электрохимические процессы на электродах (5.4) и (5.5), стремящиеся вернуть систему к равновесному состоянию, происходят с конечными скоростями, намного меньшими по сравнению с подводом/отводом электронов из внешней цепи. Поэтому потенциалы электродов при протекании тока будут смещены относительно их равновесных значений. Такое смещение потенциала электрода при протекании через него тока относительно равновесного значения называют *поляризацией электрода*:

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_p. \quad (5.6)$$

При смещении потенциала в отрицательную сторону относительно равновесного значения избыточное количество электронов поглощается в ходе реакции (присоединение электронов), а значит, идет процесс восстановления, и поэтому такую поляризацию называют *катодной*. Смещение потенциала в положительную сторону относительно равновесного значения приводит к увеличению скорости окисления и поэтому называется *анодной поляризацией* электрода.

Если два платиновых электрода погрузить в раствор HCl, соединить их с внешним источником постоянного тока и постепенно увеличивать разность потенциалов, то сначала, при малом напряжении, тока в цепи почти нет. Увеличение напряжения очень мало увеличивает силу тока. Только когда напряжение достигнет некоторой определенной величины, сила тока начнет пропорционально возрастать, а на электродах с заметными скоростями будут происходить электродные реакции в соответствующих направлениях и появятся видимые количества продуктов электролиза – водород H_2 на катоде и хлор Cl_2 на аноде.

Очевидно, что как только при протекании даже очень малого тока на электродах появляются продукты электролиза, электроды перестают быть инертными: один становится хлорным, а другой – водородным. В результате возникает гальваническая ячейка, изображаемая схемой (5.3), ЭДС которой направлена противоположно приложенному извне напряжению. За счет такой компенсации ток в цепи на этой стадии практически не появляется. Для того чтобы процесс электролиза пошел с конечной скоростью, необходимо, чтобы напряжение от внешнего источника превышало ЭДС возникающего гальванического элемента. Этот начальный этап, на котором при увеличении подаваемого напряжения ток практически не появляется, называют *индукционным*. Таким образом, минимальное напряжение – *напряжение разложения*, $U_{\text{разл}}$, требуемое для того, чтобы начался процесс электролиза, складывается из нескольких слагаемых:

$$U_{\text{разл}} = E_p + \Delta\phi_k + \Delta\phi_a + IR, \quad (5.7)$$

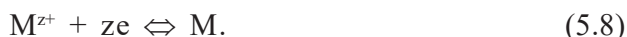
где E_p – равновесное значение ЭДС ячейки; $\Delta\phi_k$ и $\Delta\phi_a$ – поляризация на катоде и аноде соответственно; IR – омическое падение напряжения, связанное с сопротивлением цепи (сопротивление электролита и электродов).

Поскольку гетерогенная реакция – это сложный процесс, состоящий из ряда последовательных стадий, и скорость определяется лимитирующей (самой медленной) стадией, то и поляризация электрода может быть описана с использованием такого подхода. Электрохимическую реакцию, протекающую на электроде, разбивают на составляющие ее стадии и выявляют *лимитирующую*.

Как и обычная гетерогенная реакция, процесс на электроде, помимо непосредственно электрохимических взаимодействий/превращений (которые, в свою очередь, могут быть многостадийными), включает также стадии подвода реагирующих частиц к границе раздела фаз и в ряде случаев – отвода продуктов реакции. При этом массоперенос будет осуществляться в результате действия градиента химического потенциала (диффузия), а для заряженных частиц – и в результате действия градиента электрического потенциала (миграция). Далее мы рассмотрим кинетику процессов для различных лимитирующих стадий.

5.2. Концентрационная поляризация

Будем полагать, что электрохимическая реакция на электроде происходит очень быстро, а *лимитирующей* стадией будет служить *диффузия*. Рассмотрим электрод первого рода, на котором реализуется равновесие



Если концентрацию ионов M^{z+} в растворе обозначить c_0 , то равновесный потенциал такого электрода в соответствии с уравнением Нернста равен:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_0, \quad (5.9)$$

при этом концентрация электролита у поверхности электрода такая же, как и в глубине раствора (c_0) (рис. 5.1, а).

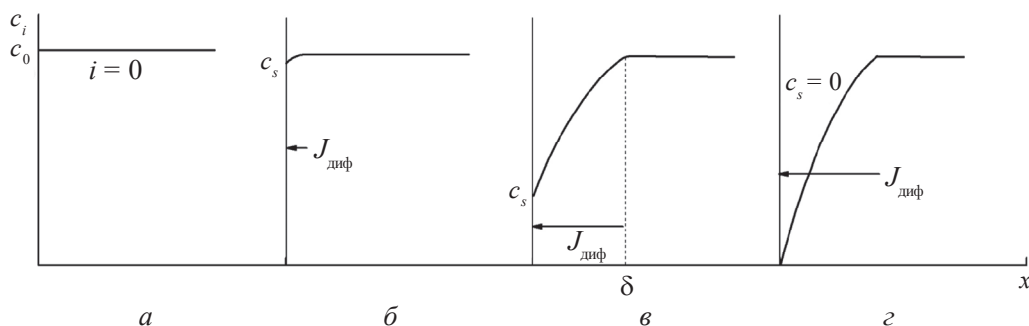


Рис. 5.1. Концентрация иона M^{z+} в растворе в зависимости от расстояния до поверхности электрода при различном времени (а–г)

При *катодной поляризации* (смещении потенциала в отрицательную сторону) происходит процесс восстановления, и, как следствие, концентрация ионов M^{z+} вблизи поверхности электрода (c_s) становится меньше, чем

в глубине раствора (c_0) (рис. 5.1, б, в). Тогда потенциал электрода, через который протекает ток, в соответствии с уравнением Нернста может быть представлен следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_s. \quad (5.10)$$

Если электрохимическое равновесие для рассматриваемой реакции (5.8) устанавливается достаточно быстро (по сравнению с обеспечением подвода участников реакции из глубины контактирующих фаз, в данном случае – раствора), то сдвиг потенциала относительно равновесного значения (катодная поляризация) в этом случае называется *концентрационной поляризацией* электрода:

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0}. \quad (5.11)$$

Градиент концентрации неизбежно приведет к возникновению переноса ионов M^{z+} из глубины раствора к поверхности электрода (рис. 5.1, б, в). Следует отметить, что поскольку на систему наложено и электрическое поле, то градиент потенциала должен также привести к возникновению массопереноса, но для упрощения ситуации будем считать, что перенос частиц за счет миграции сведен к минимуму. Этого можно достичь, если в растворе, помимо описываемого вещества, присутствует также другой электролит, который не участвует в электрохимических процессах на электродах, но переносит ток в растворе, например KNO_3 , называемый «фоновым электролитом». Если концентрация фонового электролита будет во много раз превышать концентрацию электролита, участвующего в электрохимической реакции, то вклад последнего в поток миграции будет пренебрежимо мал. Кроме того, обычно считают, что $c_s = c$ ($x = 0$), где x – координата, соответствующая расстоянию до поверхности электрода, хотя на самом деле c_s – это концентрация ионов на границе между диффузионной частью двойного электрического слоя (ДЭС) и диффузионным слоем, в котором и реализуется диффузия из глубины раствора к поверхности электрода. Однако при условии присутствия фонового электролита с концентрацией $\geq 0.1 N$ толщина диффузионной части ДЭС много меньше диффузионного слоя и допущение $c_s = c$ ($x = 0$) не вносит большой погрешности.

При условии, что электрохимический процесс восстановления происходит быстро, и с учетом приведенного выше допущения об устранении вклада миграции, лимитирующей стадией электродной реакции в целом является диффузия ионов M^{z+} к поверхности.

В общем случае для нахождения концентрации на поверхности электрода в любой момент времени (t) необходимо решить уравнение диффузионной кинетики, известное как второй закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (5.12)$$

где D – коэффициент диффузии рассматриваемых ионов.

С использованием начальных и граничных условий получают зависимость $c = f(x, t)$, дифференцируя которую, получают градиент концентрации $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ как функцию расстояния от электрода (x), далее вычисляют его значение на поверхности $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$.

Плотность потока диффузии подводимых катионов на поверхности электрода в каждый момент времени можно представить с помощью первого закона Фика:

$$J_{\text{диф}} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \quad (5.13)$$

Считая, что подводимые за счет диффузии ионы быстро вступают в электрохимическую реакцию на поверхности электрода, можно записать:

$$i = -zFJ_{\text{диф}} = zFD \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \quad (5.14)$$

Рассмотрим протекающие процессы при смещении потенциала электрода в отрицательную относительно равновесного значения сторону и фиксировании его определенного значения ϕ . В начальные моменты протекания тока через электрод, когда градиент концентрации ионов M^{z+} еще невелик (рис. 5.1, б), скорость их подвода из глубины раствора к поверхности электрода (уравнение (5.13)) будет меньше, чем скорость разряда (электрохимической реакции $\omega = kc_s$). Вследствие этого концентрация ионов M^{z+} на поверхности c_s будет уменьшаться, как и скорость реакции ω , в то время как градиент концентрации будет увеличиваться. Такие изменения будут продолжаться до тех пор, пока эти скорости не выравняются, т. е. скорость подвода ионов M^{z+} из глубины раствора к поверхности электрода за счет диффузии (уравнение (5.13)) сравняется со скоростью их разряда ω по реакции (5.8) (рис. 5.1, в). Такое состояние называют *стационарным* режимом протекания процесса. При стационарном протекании процесса его параметры остаются постоянными во времени. Однако следует понимать принципиальное отличие понятий *стационарности* и *равновесности*. При состоянии

стационарности в системе наблюдается протекание процесса с постоянной скоростью, а при состоянии равновесия никакого суммарного процесса в системе не происходит. В условиях стационарной диффузии градиент концентрации может быть представлен отношением конечных разностей:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (5.15)$$

где δ – толщина диффузионного слоя.

Принимая во внимание уравнение (5.2) и вышеупомянутые рассуждения, плотность тока, протекающего через электрод в стационарном состоянии, можно рассчитать следующим образом:

$$i = zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta}. \quad (5.16)$$

При дальнейшем смещении значения потенциала ϕ в еще более отрицательную сторону скорость процесса восстановления будет увеличиваться, а концентрация ионов M^{z+} на поверхности электрода в стационарном состоянии c_s уменьшаться. Это приведет к тому, что при некотором значении потенциала ϕ концентрация ионов M^{z+} на поверхности электрода обратится в нуль ($c_s = 0$) (рис. 5.1, z), а уравнение (5.15) преобразуется к виду:

$$i_d = zFD \frac{c_0}{\delta}. \quad (5.17)$$

Здесь величину i_d называют *предельным диффузионным током*, т. е. дальнейшее смещение потенциала электрода в отрицательную сторону не будет приводить к увеличению тока, который достиг насыщения. Делим уравнение (5.16) на (5.17):

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{i}{i_d}, \quad (5.18)$$

и, подставляя (5.18) в уравнение (5.11), получаем выражение для концентрационной поляризации электрода:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (5.19)$$

Решаем уравнение (5.19) относительно плотности тока:

$$i = i_d \left[1 - \exp \left(-\frac{zF}{RT} \Delta\phi \right) \right]. \quad (5.20)$$

Вид зависимости плотности тока от отрицательного значения сдвига потенциала ($-\Delta\phi$), называемой *поляризационной кривой*, показан на рис. 5.2.

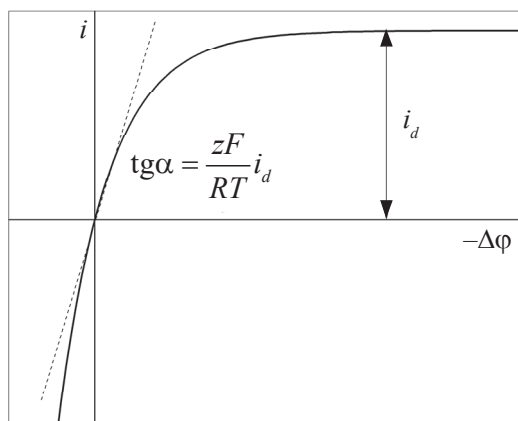


Рис. 5.2. Зависимость плотности тока от сдвига потенциала ($-\Delta\phi$)

Можно провести упрощенный анализ вида этой кривой для определенных значений поляризации. Рассмотрим три случая:

1. Небольшие отклонения потенциала от равновесного, когда значение $\Delta\phi$ очень мало.

Если показатель степени имеет малые значения, то при разложении в ряд экспоненциальной функции можно ограничиться первыми двумя его членами: $e^x \approx 1 + x$, и тогда

$$i = i_d \left[1 - 1 - \left(\frac{zF}{RT} \Delta\phi \right) \right] = -i_d \frac{zF}{RT} \Delta\phi. \quad (5.21)$$

Это означает, что вблизи начала координат функция близка к линейной с тангенсом угла наклона $\text{tg}\alpha = i_d \frac{zF}{RT}$.

2. При условии достаточно больших значений катодной поляризации (смещения потенциала в отрицательную сторону относительно равновесного значения, $\Delta\phi \ll 0$), когда $\Delta\phi \rightarrow -\infty$, из уравнения (5.20) следует, что $i \rightarrow i_d$.

3. Кривая в направлении увеличения анодной поляризации ($\Delta\phi \gg 0$) приводит к большому нарастанию анодного тока, однако следует иметь в виду, что этот процесс обуславливает возрастание концентрации ионов M^{z+} у поверхности электрода вплоть до насыщения, а кроме того, нельзя не учитывать возможность разряда присутствующих в растворе анионов или молекул (например, воды).

Следует отметить, что теоретический вывод о достижении предельного диффузионного тока хорошо подтверждается экспериментальными результатами и используется в практике поляризационных методов анализа, основы которых будут представлены ниже.

5.3. Использование результатов описания концентрационной поляризации в аналитических целях

5.3.1. Полярография с ртутным капающим электродом

Классический *полярографический* метод анализа был разработан чешским электрохимиком *Я. Гейровским* в 1922 г., а в 1924 г. он совместно с коллегой *М. Шикатой* сконструировал полярограф, прибор с автоматической регистрацией результатов, который быстро и эффективно определял состав раствора, оставляя его в неизменном состоянии, пригодном для дальнейшего использования. В 1959 г. Я. Гейровский был награжден Нобелевской премией по химии «За открытие и развитие полярографических методов анализа».

Принципиальная схема полярографической установки представлена на рис. 5.3. Это классическая трехэлектродная ячейка, состоящая из рабочего электрода (РЭ), вспомогательного электрода (ВЭ) и электрода сравнения (ЭС). Рабочим электродом является тонкий капилляр, заполненный ртутью, которая вытекает под действием силы тяжести и капает на дно сосуда с исследуемым раствором. Ртуть, собирающаяся на дне сосуда, служит вспомогательным электродом.

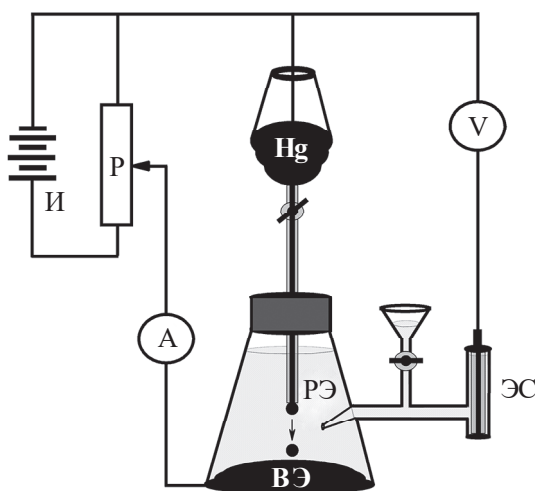


Рис. 5.3. Схема полярографической установки:

И — источник постоянного тока; Р — реостат; V — вольтметр; РЭ — рабочий электрод;
ВЭ — вспомогательный электрод; ЭС — электрод сравнения

Выбор ртути в качестве материала электрода неслучаен. Во-первых, ртуть является идеально поляризуемым электродом, т. е. при изменении его потенциала в достаточно широких пределах в водных растворах электро-

химически неактивных электролитов, например фторида калия, ток остается практически нулевым, это означает, что на электроде не протекает никаких электрохимических реакций.

В качестве противоположного примера можно привести платиновый электрод в водном растворе, на котором вследствие высокой каталитической активности при приложении отрицательного потенциала восстанавливается водород из воды, а при положительном потенциале выделяется кислород (окисление воды) с соответствующим протеканием тока в прямом или обратном направлении. Поэтому пределы поляризации платинового электрода в водном растворе невелики, что существенно ограничивает возможности анализа. Вторым достоинством ртутного электрода является то, что поверхность его в процессе работы все время обновляется, не загрязняясь продуктами электрохимических реакций, которые могут изменять электрохимические свойства электродов и исказить результаты.

В процессе проведения анализа с помощью источника постоянного тока (И) и реостата (Р) создается разность потенциалов между рабочим и вспомогательным электродами, а потенциал рабочего электрода измеряется вольтметром относительно электрода сравнения (см. рис. 5.3). В результате анализа определяется зависимость силы тока от потенциала рабочего электрода, по которой можно судить о природе и концентрации ионов в исследуемом растворе. В качестве основного уравнения используют второй закон Фика:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \quad (5.22)$$

Решение уравнения (5.22) для большого плоского электрода при наличии избытка фонового электролита и граничных условиях: $c_i(x, t = 0) = c_i^0$; $c_i(\infty, t) = c_i^0$; $c_i(0, t) = c_i^s = \text{const}$, относительно концентрации определяемого иона $c_i = f(x, t)$, с последующим дифференцированием по x и подстановкой производной (при $x = 0$) в уравнение (5.14) приводит к такому результату:

$$i = zFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\sqrt{\pi D_i t}}. \quad (5.23)$$

Сравнение уравнений (5.23) и (5.16) показывает, что знаменатель дроби в уравнении (5.23) можно трактовать как эффективную толщину диффузионного слоя в условиях нестационарной диффузии при постоянном значении потенциала электрода:

$$\delta_{\text{эфф}} = \sqrt{\pi D_i t}. \quad (5.24)$$

При условии, что радиус кривизны ртутной капли $r \gg \delta_{\text{эфф}}$, полученную для плоского электрода формулу (5.23) с приемлемой точностью можно использовать для сферического ртутного электрода.

Предполагая, что вытекающая капля представляет собой идеальную сферу, ее массу (M) можно вычислить как произведение объема на плотность ртути:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho, \quad (5.25)$$

или ее можно рассчитать, используя значение скорости вытекания ртути (m) из капилляра:

$$M = mt. \quad (5.26)$$

Скорость вытекания ртути [m] = г/с из капилляра определяют заранее как частное от деления массы вытекшей ртути на время капанья.

Приравняв правые части уравнений (5.25) и (5.26), несложно решить получающееся уравнение относительно радиуса капли:

$$r = \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad (5.27)$$

и, используя радиус, вычислить затем площадь поверхности капли:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3}. \quad (5.28)$$

Уравнения (5.23) и (5.28) позволяют вычислить силу тока как функцию времени, протекающего через сферический капающий электрод:

$$I = i \cdot S = 4\sqrt{\pi} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \cdot z \cdot F \cdot D_i^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} (c_i^0 - c_i^s). \quad (5.29)$$

Формула (5.29) не учитывает движение поверхности электрода при росте капли навстречу фронту диффузии. Учет этого фактора в форме дополнительного коэффициента $\sqrt{7/3} \approx 1.525$ был предложен *Ильковичем* (1934). С учетом коэффициента Ильковича, а также плотности ртути при стандартной температуре 298 К, $\rho = 13.534 \cdot 10^3$ кг/м³, уравнение для силы тока в системе СИ принимает вид:

$$I = 7.34 \cdot 10^{-3} \cdot z \cdot F \cdot D_i^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} (c_i^0 - c_i^s). \quad (5.30)$$

График зависимости силы тока от времени (при постоянном значении потенциала электрода) представляет собой пилообразную кривую. Ток нарастает по мере роста капли и в момент ее отрыва от капилляра уменьшается до нуля (рис. 5.4).

Для того чтобы определить среднее значение тока по периоду капания (τ), нужно провести суммирование (проинтегрировать зависимость силы тока от времени) и отнести полученный результат к единице времени:

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I(t) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} 7.34 \cdot 10^{-3} z F D_i^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_i^0 - c_i^s) dt, \quad (5.31)$$

$$\bar{I} = 7.34 \cdot 10^{-3} z F D_i^{1/2} m^{2/3} (c_i^0 - c_i^s) \frac{\tau^{7/6}}{7/6}, \quad (5.32)$$

$$\bar{I} = 6.3 \cdot 10^{-3} z F D_i^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_i^0 - c_i^s). \quad (5.33)$$

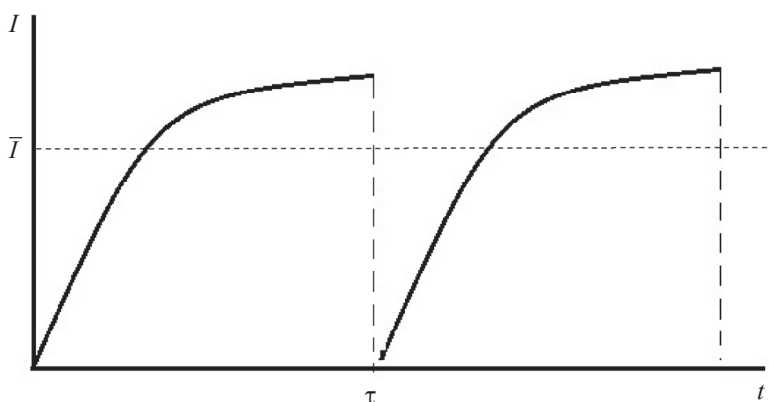


Рис. 5.4. Зависимость сила тока от времени:

\bar{I} – средний ток; τ – период капания

Полученное усредненное значение силы тока при фиксированном значении потенциала электрода характеризует электрохимическую реакцию, протекающую на нем:



и, следовательно, связано как с переносом окисленной формы (Ox) из глубины раствора к поверхности электрода:

$$\bar{I} = 6.3 \cdot 10^{-3} z F D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_{Ox}^0 - c_{Ox}^s), \quad (5.35)$$

так и с отводом восстановленной формы (Red):

$$\bar{I} = 6.3 \cdot 10^{-3} z F D_{Red}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_{Red}^s. \quad (5.36)$$

При этом учитывается, что диффузия восстановленной формы идет в противоположном направлении (от поверхности электрода в глубь раство-

ра) и концентрация восстановленной формы на бесконечно большом удалении от электрода равна нулю.

Сдвиг потенциала в отрицательную сторону приведет к увеличению скорости процесса восстановления, т. е. к увеличению средней силы тока и, следовательно, уменьшению поверхностной концентрации c_{Ox}^s . При последовательном сдвиге потенциала в отрицательную сторону в пределе достигается значение, при котором $c_{Ox}^s = 0$, и, следовательно, предельный диффузионный средний ток равен:

$$\bar{I}_d = 6.3 \cdot 10^{-3} z F D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_{Ox}^0. \quad (5.37)$$

Если вычесть из уравнения (5.37) уравнение (5.36) и поделить результат на уравнение (5.36), то несложно получить следующее:

$$\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \right)^{1/2} \frac{c_{Ox}^s}{c_{Red}^s}. \quad (5.38)$$

Из уравнения (5.38) можно получить отношение концентраций окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода:

$$\frac{c_{Ox}^s}{c_{Red}^s} = \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}. \quad (5.39)$$

Значение потенциала электрода в любом состоянии определяется уравнением Нернста. Тогда потенциал электрода, через который протекает электрический ток, можно записать следующим образом:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}^s}{c_{Red}^s}. \quad (5.40)$$

Подставляя уравнение (5.39) в уравнения (5.40), получим:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}. \quad (5.41)$$

Если подобрать значение потенциала, при котором значение среднего тока равно половине предельного диффузионного:

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \bar{I}_d, \quad (5.42)$$

то последнее слагаемое в уравнении (5.41) обращается в ноль, и этот потенциал называют потенциалом полуволны:

$$\varphi_{1/2} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}}. \quad (5.43)$$

Примечательно, что потенциал полуволны не зависит от концентрации, а зависит только от природы участников электрохимической реакции. С учетом уравнения (5.43) уравнение (5.41) можно записать следующим образом:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}. \quad (5.44)$$

Решая уравнение (5.44) относительно средней силы тока, несложно получить:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp \left[\frac{zF}{RT} \left(\varphi_{Ox/Red} - \varphi_{1/2} \right) \right]}. \quad (5.45)$$

Рисунок 5.5 иллюстрирует зависимость средней силы тока от катодного потенциала электрода. Как было показано выше, потенциал полуволны (уравнение (5.43)) однозначно характеризует тип электродной реакции, а значение предельного диффузионного тока позволяет определить концентрацию участвующего в реакции иона. Таким образом, *полярограмма* в виде зависимости среднего тока от потенциала электрода позволяет проводить *качественный и количественный* анализ растворов электролитов.

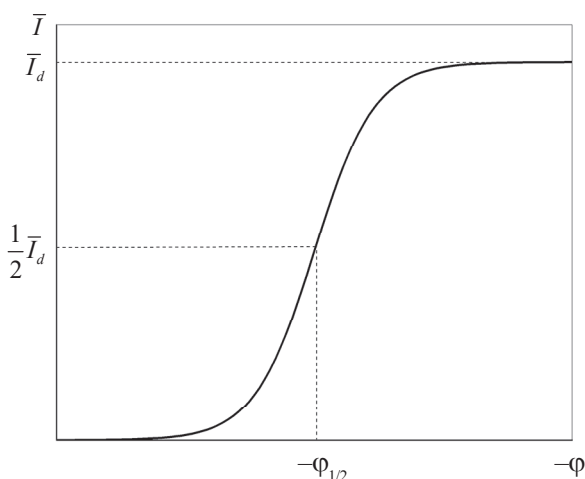


Рис. 5.5. Идеальная форма полярографической волны:
 \bar{I}_d — предельный диффузионный ток; $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны

5.3.2. Полярография с вращающимся дисковым электродом

Хотя полярография является удобным и экспрессным методом, применение его в классическом исполнении, связанное с использованием ртути, неприемлемо в современных условиях. В настоящее время разработано

достаточно большое количество электрохимических методов без применения ртути, в основе которых лежит явление концентрационной поляризации электродов.

Одним из методов, получившим широкое распространение, является метод с *вращающимся дисковым электродом*. В качестве материала вращающегося дискового электрода (ДЭ) часто применяют стеклоуглерод, смонтированный в тефлоновую оболочку (ТО) (рис. 5.6).

Хотя этот подход использует основные теоретические выводы полярографии, он имеет и существенные отличия. Вращающийся электрод в процессе анализа служит одновременно мешалкой, обеспечивающей возникновение конвективных потоков. В соответствии с гидродинамической теорией жидкостей при ламинарном режиме размешивания у поверхности электрода образуется слой постоянной толщины (δ), в котором происходит монотонное изменение скорости движения. Учет конвективной составляющей переноса вещества внутри слоя, т. е. диффузии в движущейся жидкости, позволил получить функцию зависимости концентрации определяемого иона от координаты $c_i(x)$.

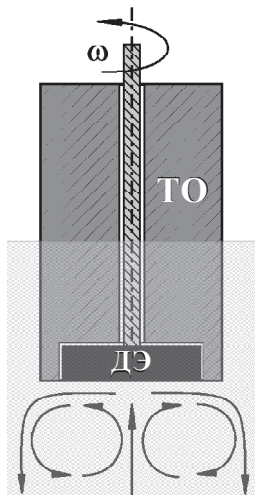


Рис. 5.6. Схема вращающегося дискового электрода:

ТО – тефлоновая оболочка; ДЭ – дисковый электрод; КП – конвекционные потоки

Дифференцируя эту функцию, получают производную $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$, необходимую для подстановки в уравнение второго закона Фика, решение которого позволяет получить выражение для толщины диффузионного слоя:

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (5.46)$$

где D – коэффициент диффузии деполаризатора, $\text{см}^2/\text{с}$; ν – кинематическая вязкость раствора (в водных растворах при 200°C $\nu \approx 10 - 2 \text{ см}^2/\text{с}$); ω – угло-

вая скорость вращения дискового электрода, рад/с (она связана с числом оборотов диска в секунду f соотношением $\omega = 2\pi f$). Подстановка выражения для толщины диффузионного тока из уравнения (5.46) в уравнение (5.16) приводит к следующему выражению для плотности диффузионного тока:

$$i = 0.62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(c_0 - c_s). \quad (5.47)$$

Тогда плотность предельного диффузионного тока можно выразить уравнением

$$i_d = 0.62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_0. \quad (5.48)$$

Коэффициенты 0.62 и 1.61 в этих уравнениях соответствуют размерностям $[i] = \text{А/см}^2$; $[c] = \text{моль/см}^3$.

Несложно увидеть, что результатом деления уравнения (5.47) на уравнение (5.48) и простого преобразования можно получить уравнение (5.18), которое использовали для определения связи сдвига потенциала при концентрационной поляризации с плотностью тока.

Преимуществом дискового электрода перед ртутным является то, что последний нельзя использовать в анодной области потенциалов, так как ртуть при этом подвергается анодному растворению. Вращающийся диск можно изготовить из любого твердого электропроводящего материала, например, из благородных металлов или стеклоуглерода, которые устойчивы в анодной области потенциалов и потому позволяют изучать анодные процессы. Кроме того, на твердых электродах отсутствуют тангенциальные движения поверхности и связанные с ними искажения поляризационных кривых, которые наблюдаются на жидких электродах.

Использование дискового вращающегося электрода позволяет убедиться в том, что лимитирующей стадией является массоперенос. Действительно, если значение плотности измеряемого тока будет пропорционально $\omega^{1/2}$, то это утверждение можно считать справедливым, а если же плотность тока не зависит от скорости вращения электрода, то лимитирующая стадия не связана с диффузией участников электрохимической реакции.

Недостатком измерений на твердых электродах является отсутствие обновления поверхности, легко реализуемого на ртутном капаящем электроде.

5.4. Электрохимическая поляризация. Уравнение Тафеля

Понятно, что электрохимическая реакция, являясь гетерогенной, состоит из нескольких стадий и обязательно содержит стадии подвода и отвода участников реакции к границе раздела фаз. И хотя диффузионная составляющая может быть сведена к минимуму путем перемешивания раствора,

общая картина будет во многом определяться типом электрода и природой рассматриваемой реакции. В первой половине XX в. модельной реакцией, на примере которой проводились многие электрохимические исследования, была реакция выделения водорода.

Если лимитирующей стадией является электрохимическое превращение на электроде, которое, в свою очередь, тоже может быть сложным процессом и включать не одну стадию, то такого рода поляризацию часто называют *перенапряжением* η . Перенапряжение связано с плотностью тока, протекающего через электрод, эмпирическим *уравнением Тафеля*:

$$\eta = \varphi - \varphi_p = a + b \lg i, \quad (5.49)$$

где a и b – некоторые константы. Константа a зависит от химической природы и физического состояния электрода (например, степени шероховатости поверхности). Коэффициент b характеризует природу электрохимической реакции, протекающей на электроде, например, для процесса восстановления водорода при комнатной температуре 18°C $b = 0.116$ В.

Рассмотрим возможные стадии процесса восстановления водорода из раствора:

1. Подвод ионов гидроксония H_3O^+ из глубины раствора к поверхности электрода.

2. Адсорбция ионов на поверхности электрода: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

3. Электрохимическая реакция восстановления: $\text{H}_{\text{адс}}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$.

4. Рекомбинация адсорбированных на поверхности атомов водорода: $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_{2, \text{адс}}$.

5. Десорбция молекулярного водорода: $\text{H}_{2, \text{адс}} \rightarrow \text{H}_{2, \text{газ}}$.

Даже если полагать, что первая и пятая стадии связаны с затруднениями, обусловленными массопереносом, то остается еще несколько стадий, которые могут быть ответственными за скорость процесса в целом.

В 1905 г. Тафелем была предложена так называемая *рекомбинационная теория*, в которой в качестве лимитирующей стадии был рассмотрен процесс, соответствующий четвертой стадии в вышеприведенной схеме. В результате было получено уравнение, идентичное формуле (5.49), хотя коэффициент b в ней был вдвое меньше экспериментально наблюдаемого значения. Кроме того, в соответствии с предложенной теорией перенапряжение не должно было зависеть от pH раствора, что также не согласовывалось с результатами экспериментов.

Хотя первые предположения о замедленной стадии электрохимической реакции при восстановлении водорода высказывались еще в начале XX в., первая количественная теория была предложена в 1930 г. *М. Фольмером* и *Т. Эрдей-Грузом* и усовершенствована *А. Н. Фрумкиным* в 1933 г.

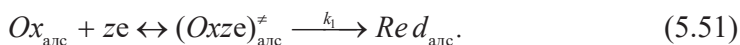
5.4.1. Теория замедленного разряда

Рассмотрим основные положения теории замедленного разряда применительно к некоторой обобщенной электрохимической реакции:



В условиях электрохимического равновесия, которое является динамическим, скорости прямой и обратной реакций равны между собой, и суммарного процесса не происходит. Договоримся, что для всех параметров процессов, протекающих в сторону восстановления, будем использовать индекс 1, а для всех параметров обратных процессов, протекающих в сторону окисления, – индекс 2. Таким образом, в условиях равновесия $\omega_1 = \omega_2$. При смещении потенциала электрода в отрицательную сторону относительно равновесного потенциала начинает преобладать процесс восстановления: $\omega_1 > \omega_2$ (катодная поляризация), а при смещении потенциала в положительную сторону – наоборот, скорость процесса окисления становится больше: $\omega_1 < \omega_2$ (анодная поляризация).

Применим к описанию рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции представления теории переходного (активированного) комплекса, в соответствии с которой окисленная форма не сразу переходит в восстановленную, а сначала образует промежуточное состояние, который впоследствии дает конечный продукт:



В обратном процессе восстановленная форма, прежде чем перейти в окисленную форму, тоже образует промежуточный продукт:



В соответствии с основным постулатом химической кинетики скорости интересующих нас прямой и обратной реакций можно представить следующими формулами:

$$\omega_1 = k_1 [(Oxze)_{адс}^{\ddagger}], \quad (5.53)$$

$$\omega_2 = k_2 [(Red)_{адс}^{\ddagger}]. \quad (5.54)$$

Если предположить, что образование промежуточных форм происходит в квазиравновесных условиях, как это делалось в теории переходного комплекса, то для реакций их образования в уравнениях (5.51) и (5.52) можно записать соответствующие константы равновесия:

$$K_1^{\ddagger} = \frac{a_{(Oxze)_{адс}^{\ddagger}}}{a_{Ox_{адс}} \cdot a_e^z}, \quad (5.55)$$

$$K_2^\# = \frac{a_{(Red)_{адс}}^\#}{a_{Red_{адс}}}. \quad (5.56)$$

В общем случае активности окисленной и восстановленной форм, адсорбированных на поверхности электрода, не равны их активностям в глубине раствора. Существуют различные теории, описывающие процесс адсорбции, дающие уравнения связи между значениями активностей в глубине раствора и на поверхности адсорбента. Мы воспользуемся простейшим *уравнением Генри*, согласно которому активность адсорбированных частиц прямо пропорциональна их активности в глубине раствора:

$$a_{i_{адс}} = K_{\Gamma} a_i. \quad (5.57)$$

Также учтем, что активность частиц можно выразить через их концентрацию и коэффициент активности:

$$a_i = \gamma_i [i]. \quad (5.58)$$

С учетом уравнений (5.57) и (5.58) выражения для констант равновесия (5.55) и (5.56) могут быть преобразованы к виду:

$$K_1^\# = \frac{\gamma_1 \left[(Oxze)_{адс}^\# \right]}{K_{\Gamma_1} a_{Ox} a_e^z}, \quad (5.59)$$

$$K_2^\# = \frac{\gamma_2 \left[(Red)_{адс}^\# \right]}{K_{\Gamma_2} a_{Red}}. \quad (5.60)$$

Далее выразим из уравнений (5.59) и (5.60) концентрации переходных комплексов окисленной и восстановленной форм и подставим их соответственно в уравнения (5.53) и (5.54):

$$\omega_1 = k_1 K_1^\# K_{\Gamma_1} \gamma_1^{-1} a_e^z a_{Ox}, \quad (5.61)$$

$$\omega_2 = k_2 K_2^\# K_{\Gamma_2} \gamma_2^{-1} a_{Red}. \quad (5.62)$$

Учитывая, что скорость любого электрохимического процесса может быть выражена через токовые характеристики в соответствии с уравнением (5.2), скорости рассматриваемых прямой и обратной реакций можно представить следующим образом:

$$i_1 = z F k_1 K_1^\# K_{\Gamma_1} \gamma_1^{-1} a_e^z a_{Ox}, \quad (5.63)$$

$$i_2 = z F k_2 K_2^\# K_{\Gamma_2} \gamma_2^{-1} a_{Red}. \quad (5.64)$$

Константа равновесия любого процесса может быть выражена через изменение стандартной энергии Гиббса этого процесса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}. \quad (5.65)$$

Константы равновесия процессов образования переходных форм K_1^\ddagger и K_2^\ddagger можно определить через изменения стандартных энергий Гиббса:

$$K_1^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}\right), \quad (5.66)$$

$$K_2^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}\right). \quad (5.67)$$

Здесь и далее для упрощения записи опустим ноль в показателе степени, обозначающий стандартное значение.

С учетом уравнений (5.66) и (5.67) плотности тока катодного и анодного процессов (уравнения (5.53) и (5.54)) можно преобразовать к виду:

$$i_1 = zFk_1K_{\Gamma_1}\gamma_1^{-1}a_{\text{ox}}^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}\right), \quad (5.68)$$

$$i_2 = zFk_2K_{\Gamma_2}\gamma_2^{-1}a_{\text{red}}^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}\right). \quad (5.69)$$

Для нахождения взаимосвязи энергии активации процессов образования переходных комплексов с потенциалом электрода А. Н. Фрумкиным было предложено рассматривать окислительно-восстановительную реакцию на электроде, протекающую при различных значениях потенциала, как серию однопотенциальных химических реакций. В рамках теории кислотно-основного катализа для таких реакций Й. Н. Бренстедом было предложено правило, распространенное позже М. Поляни и Н. Н. Семеновым на другие классы химических реакций. Обобщенное правило Бренстеда–Поляни–Семенова может быть сформулировано следующим образом: в ряду однопотенциальных химических реакций изменение энергии активации Гиббса составляет некоторую долю α от изменения энергии Гиббса этой реакции. Математически это правило можно представить уравнением

$$\delta(\Delta G^\ddagger) = -\alpha\delta(\Delta G), \quad (5.70)$$

где множитель α , названный для электрохимических реакций *коэффициентом переноса*, представляет собой долю, а следовательно, может варьироваться в пределах от 0 до 1. Знак «минус» появляется вследствие того, что для самопроизвольного процесса ΔG принимает отрицательные значения, тогда как энергия активации является положительной.

Применяя правило Бренстеда–Поляни–Семенова (5.70) для реакций на электроде, можно записать:

$$\delta(\Delta G_1^\ddagger) = -\alpha_k \delta(\Delta G), \quad (5.71)$$

$$\delta(\Delta G_2^\ddagger) = -\alpha_a \delta(\Delta G), \quad (5.72)$$

Разберем подробнее записанные соотношения (5.71) и (5.72). Для этого рассмотрим энергетическую схему электрохимического перехода из окисленной формы в восстановленную, и наоборот. Зависимость потенциальной энергии реагирующей частицы от координаты реакции в первом приближении может быть описана кривой, близкой по форме к параболе (рис. 5.7).

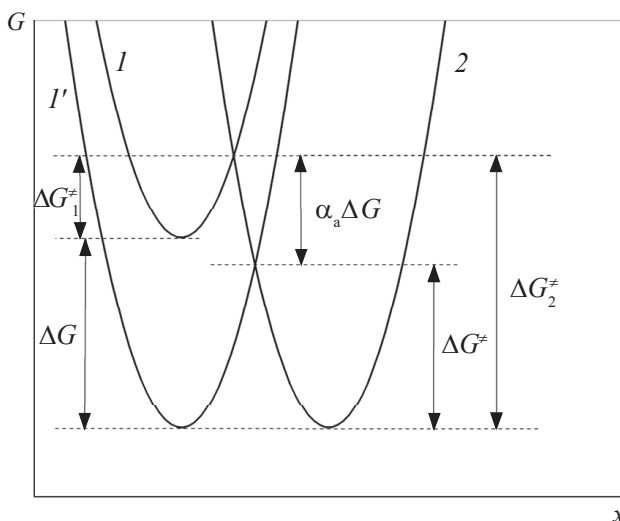


Рис. 5.7. Зависимости кривых потенциальной энергии (I , I' , 2) от координаты окислительно-восстановительного процесса

Допустим, что кривая I на рис. 5.7 соответствует окисленной форме при некотором значении электрического потенциала электрода, а кривая 2 – восстановленной форме. Переход из окисленной формы в восстановленную (катодный процесс) имеет энергию активации ΔG_1^\ddagger , а энергия активации обратного перехода из восстановленной формы в окисленную (анодный процесс) равна ΔG_2^\ddagger . Изменение энергии Гиббса реакции восстановления (катодный процесс) при этом равно ΔG , а обратного процесса (анодный процесс) – тому же значению, но с обратным знаком $-\Delta G$. Из рис. 5.7 также очевидно, что

$$\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger = \Delta G. \quad (5.73)$$

Такое выражение несложно получить из взаимосвязи константы равновесия с константами скоростей прямой и обратной реакций первого порядка и уравнения Аррениуса.

При изменении потенциала электрода энергии участвующих в электрохимической реакции частиц будут изменяться, т. е. кривые окисленной и восстановленной форм будут перемещаться вдоль оси ординат параллельно самим себе. Для определения энергий активации нас интересует расположение кривых относительно друг друга. Поэтому если мы закрепим кривую 2 относительно системы координат, то изменение потенциала будет влиять только на местоположение кривой 1. Тогда при некотором значении потенциала электрода кривая 1 может занять положение 1' (см. рис. 5.7). В этом случае энергии активации катодного и анодного процессов при фиксированном значении потенциала сравниваются:

$$\Delta G_1^\ddagger = \Delta G_2^\ddagger = \Delta G^\ddagger. \quad (5.74)$$

Применим теперь правило Бренстеда–Поляни–Семенова к нашей системе при изменении потенциала от текущего (кривые 1 и 2) к тому, который описывается кривыми 1' и 2.

Для катодного процесса получим:

$$\Delta G_1^\ddagger - \Delta G^\ddagger = -\alpha_k(\Delta G - 0). \quad (5.75)$$

Для анодного процесса:

$$\Delta G_2^\ddagger - \Delta G^\ddagger = -\alpha_a((- \Delta G) - 0). \quad (5.76)$$

Учитывая, что потенциал электрода связан с энергией Гиббса протекающего процесса уравнением

$$\Delta G = -zF\phi, \quad (5.77)$$

уравнения (5.75) и (5.76) несложно преобразовать к виду:

$$\Delta G_1^\ddagger = \Delta G^\ddagger + \alpha_k zF\phi, \quad (5.78)$$

$$\Delta G_2^\ddagger = \Delta G^\ddagger - \alpha_a zF\phi. \quad (5.79)$$

Вычитая из уравнения (5.79) уравнение (5.78) и сравнивая полученный результат с уравнением (5.73), несложно прийти к выводу, что

$$\alpha_a + \alpha_k = 1. \quad (5.80)$$

Подставив полученные ΔG_1^\ddagger и ΔG_2^\ddagger в уравнения (5.68) и (5.69), получим:

$$i_1 = zFk_1 \frac{K_{\Gamma_1} a_e^z}{\gamma_1^\ddagger} a_{Ox} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\alpha_k zF\phi}{RT}}, \quad (5.81)$$

$$i_2 = zFk_2 \frac{K_{\Gamma_2}}{\gamma_2^\ddagger} a_{Red} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\alpha_a zF\phi}{RT}}. \quad (5.82)$$

Уравнения (5.81) и (5.82) называют *частными поляризационными кривыми* для катодного и анодного процессов соответственно.

В условиях равновесия скорости прямой и обратной реакций равны между собой: $\omega_1 = \omega_2$, а следовательно, равны катодный и анодный токи. Такое значение катодного и анодного тока в условиях равновесия называют током обмена (i_0):

$$i_1 = i_2 = i_0. \quad (5.83)$$

Принимая, что $\phi = \phi_p$, можно приравнять правые части уравнений (5.81) и (5.82):

$$zFk_1 \frac{K_{\Gamma_1} a_e^z}{\gamma_1^z} a_{Ox} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\alpha_k z F \phi_p}{RT}} = zFk_2 \frac{K_{\Gamma_2}}{\gamma_2^z} a_{Red} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\alpha_a z F \phi_p}{RT}}. \quad (5.84)$$

Обозначив все постоянные величины в левой и правой частях уравнения (5.84) соответственно K_k и K_a , можно упростить его запись:

$$i_0 = K_k a_{Ox} e^{-\frac{\alpha_k z F \phi_p}{RT}} = K_a a_{Red} e^{\frac{\alpha_a z F \phi_p}{RT}}. \quad (5.85)$$

Путем несложных математических преобразований, приведенных ниже, можно решить уравнение (5.85) относительно равновесного значения потенциала электрода (ϕ_p):

$$\frac{K_k}{K_a} \cdot \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = e^{\frac{\alpha_k z F \phi_p}{RT}} e^{\frac{\alpha_a z F \phi_p}{RT}}. \quad (5.86)$$

С учетом уравнения (5.80):

$$\frac{K_k}{K_a} \cdot \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = e^{\frac{(\alpha_k + \alpha_a) z F \phi_p}{RT}} = e^{\frac{z F \phi_p}{RT}}, \quad (5.87)$$

$$\frac{z F \phi_p}{RT} = \ln \left(\frac{K_k}{K_a} \right) + \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right), \quad (5.88)$$

окончательно получаем:

$$\phi_p = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{K_k}{K_a} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right). \quad (5.89)$$

Обозначив первое слагаемое правой часть уравнения (5.89) как $\phi_{Ox/Red}^0$ (в него входят только константы), получаем известное уравнение Нернста для равновесного потенциала электрода:

$$\phi_{Ox/Red} = \phi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right). \quad (5.90)$$

Значение стандартного электродного потенциала будет тем более положительным, чем больше константа K_k отвечающая за катодный процесс, и тем более отрицательным, чем больше K_a . Действительно, чем более положительным является значение потенциала, тем более выгодно протекание на нем процесса восстановления, и наоборот, чем более отрицательным является значение электрического потенциала, тем более выгоден процесс окисления.

При смещении электродного потенциала в отрицательную или положительную стороны относительно равновесного состояния значения катодного и анодного токов перестают быть равными, и через электрод начинает протекать ток, значение которого представляет собой разность:

$$i = i_2 - i_1. \quad (5.91)$$

Подставляя значения катодного и анодного токов (уравнения (5.81) и (5.82)), с учетом принятых обозначений констант в уравнении (5.89), получим:

$$i = K_a a_{Red} e^{\frac{\alpha_a z F \varphi}{RT}} - K_k a_{Ox} e^{-\frac{\alpha_k z F \varphi_p}{RT}}. \quad (5.92)$$

Теперь правую часть уравнения (5.92) умножим и разделим на значение тока обмена i_0 , подставив в знаменателе его выражения в соответствии с формулой (5.85):

$$i = i_0 \left[\frac{e^{\frac{\alpha_a z F \varphi}{RT}}}{e^{\frac{\alpha_a z F \varphi_p}{RT}}} - \frac{e^{-\frac{\alpha_k z F \varphi}{RT}}}{e^{-\frac{\alpha_k z F \varphi_p}{RT}}} \right]. \quad (5.93)$$

Выражая частное от деления каждой из дробей в скобках, можно записать:

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_k z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}} \right). \quad (5.94)$$

Заменяя разность потенциала текущего и равновесного через перенапряжение η в соответствии с (5.49), получаем уравнение

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_k z F}{RT} \eta} \right), \quad (5.95)$$

называемое *полным уравнением поляризации кривой*.

График зависимости плотности отнесенного к току обмена как функции перенапряжения представлен на рис. 5.8.

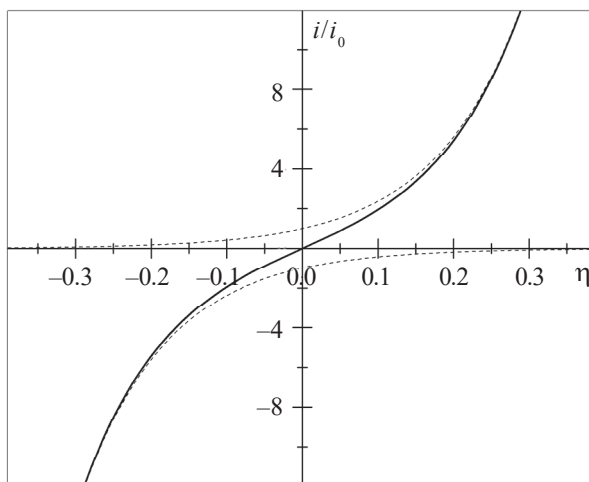


Рис. 5.8. Зависимость плотности тока, отнесенного к плотности тока обмена, от перенапряжения (полная поляризационная кривая) при выполнении условия $\alpha_a = \alpha_k = 0.5$

Из уравнения (5.94) следует, что при катодной поляризации, когда $\varphi < \varphi_p$, плотность тока будет иметь отрицательное значение, $i_k < 0$, и наоборот, в случае анодной поляризации при $\varphi > \varphi_p$ плотность тока больше нуля, $i_a > 0$.

При малых значениях сдвига потенциала относительно его равновесного значения (η мало) степенную функцию e^x можно разложить в ряд и ограничиться ее первыми двумя членами:

$$e^x = 1 + x. \quad (5.96)$$

С учетом этого допущения уравнение (5.95) можно упростить:

$$i = i_0 \left(1 + \frac{\alpha_a zF}{RT} \eta - 1 + \frac{\alpha_k zF}{RT} \eta \right) = i_0 \frac{zF}{RT} \eta (\alpha_a + \alpha_k) = i_0 \frac{zF}{RT} \eta. \quad (5.97)$$

Таким образом, при малом значении η зависимость плотности тока от перенапряжения является прямолинейной. Полученное уравнение можно преобразовать, выразив значение перенапряжения от плотности тока, протекающего через электрод:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \frac{i}{i_0}. \quad (5.98)$$

Сравнивая полученное уравнение (5.98) с традиционной записью закона Ома $U = I \cdot R$, можно заключить, что множитель в правой части уравнения перед плотностью тока имеет физический смысл сопротивления:

$$\frac{\partial \eta}{\partial i} = R_n = \frac{RT}{zF} \frac{1}{i_0}. \quad (5.99)$$

Такое сопротивление R_{Π} при переносе зарядов постоянному току через электрод (при прохождении границы раздела «электрод – электролит») называют *поляризационным сопротивлением*.

При больших смещениях потенциала электрода от равновесного значения можно рассмотреть отдельно катодную и анодную ветви кривой. Действительно, при смещении потенциала сильно в отрицательную сторону ($\eta \ll 0$) первое слагаемое в уравнении (5.95) будет стремиться к нулю $\left(e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta} \rightarrow 0 \right)$, и тогда плотность тока будет определяться только катодной составляющей:

$$i = i_0 e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT} \eta}. \quad (5.100)$$

С другой стороны, при сдвиге потенциала электрода в положительную сторону относительно равновесного значения ($\eta \gg 0$) пренебрежимо малым становится второе слагаемое уравнения (5.95):

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta}. \quad (5.101)$$

Полученные уравнения (5.100) и (5.101) несложно решить относительно перенапряжения. Для этого необходимо прологарифмировать их (взяв при этом отрицательное значение катодного тока по абсолютной величине):

$$\ln |i_k| = \ln |i_0| - \frac{\alpha_k zF}{RT} \eta, \quad (5.102)$$

$$\ln i_a = \ln |i_0| + \frac{\alpha_a zF}{RT} \eta. \quad (5.103)$$

И далее выразим из них перенапряжение, переведя одновременно натуральные логарифмы в десятичные:

$$\eta_k = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_k zF} \lg |i_0| - \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_k zF} \lg |i_k|, \quad (5.104)$$

$$\eta_a = -\frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_a zF} \lg |i_0| + \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_a zF} \lg i_a. \quad (5.105)$$

Полученные уравнения (5.104) и (5.105) фактически совпадают с уравнением Тафеля (5.49) и позволяют рассчитать коэффициенты a и b . Необходимо заметить, что в любых термодинамических выражениях величины под логарифмом должны быть безразмерными. Это означает, что надо брать некоторые относительные значения (нормированные на выбранные стандартные). С другой стороны, для сохранения верного равенства достаточно значения плотности тока и тока обмена взять с одинаковой размерностью, так как

при вынесении общего множителя разность логарифмов может быть преобразована в логарифм отношения плотности тока к плотности тока обмена, и тогда под логарифмом получится безразмерная величина. В электрохимической литературе общепринятым является использование размерных величин плотностей тока и тока обмена, выраженных в A/m^2 , для уравнений (5.104) и (5.105).

Для процесса выделения водорода ($z = 1$) коэффициент b в уравнении Тафеля хорошо согласуется с наблюдаемым в эксперименте, если принять $\alpha_a = \alpha_k = 0.5$. При комнатной температуре

$$\frac{2.303 \cdot RT}{F} = 0.058. \quad (5.106)$$

Тогда

$$b = \frac{2.303 \cdot RT}{0.5F} = 0.116 \text{ В}. \quad (5.107)$$

На практике коэффициенты переноса α_k и α_a находят по углам наклона прямолинейных участков зависимости в полулогарифмических координатах « $\eta - \lg i$ »:

$$b_k = \frac{d\eta_k}{d\lg|i_k|} = -\frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_k z F}, \quad (5.108)$$

$$b_a = \frac{d\eta_a}{d\lg i_a} = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_a z F}. \quad (5.109)$$

Экстраполяция прямолинейных участков зависимостей, на которых выполняется уравнение Тафеля, на ось абсцисс, соответствующую нулевому перенапряжению, позволяет рассчитать плотность тока обмена, так как дает значение $\lg i_0$ (рис. 5.9).

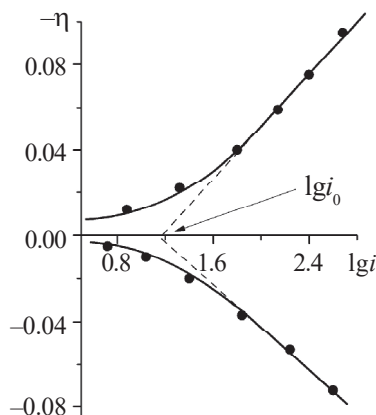


Рис. 5.9. Зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, проходящего через амальгамный кадмиевый электрод, находящийся в водном растворе: $CdSO_4$ (0.005 моль/л) + K_2SO_4 (0.4 моль/л)

Понятно, что коэффициент a в уравнении Тафеля:

$$a_k = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_k zF} \lg|i_0|, \quad (5.110)$$

$$a_a = -\frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_a zF} \lg|i_0|, \quad (5.111)$$

зависит не только от химической природы электрода, но и от степени механической обработки его поверхности, так как от этого будет зависеть ток обмена или, иными словами, кинетика гетерогенной окислительно-восстановительной реакции даже в условиях электрохимического равновесия.

5.4.2. Анализ полной поляризационной кривой

О. А. Есиным был предложен анализ полной поляризационной кривой, который позволяет не выделять прямолинейный участок, отвечающий уравнению Тафеля. Для этого необходимо преобразовать уравнение (5.95). Возможны два варианта преобразования. В первом случае вынесем за скобки первый член в уравнении (5.95):

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta} \left(1 - \frac{e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT} \eta}}{e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta}} \right). \quad (5.112)$$

Частное от деления в скобке может быть представлено иначе:

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta} \left(1 - e^{-\frac{(\alpha_k + \alpha_a) zF}{RT} \eta} \right). \quad (5.113)$$

А с учетом уравнения (5.80) получаем:

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta} \left(1 - e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \right). \quad (5.114)$$

Перенесем множитель в скобке в левую часть уравнения:

$$\frac{i}{\left(1 - e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \right)} = i_0 e^{\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta}, \quad (5.115)$$

и прологарифмируем его:

$$\ln \left[\frac{i}{\left(1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta} \right)} \right] = \ln i_0 + \frac{\alpha_a zF}{RT} \eta. \quad (5.116)$$

Для перевода натуральных логарифмов в десятичные разделим обе части уравнения на 2.303 и обозначим полученную функцию как Y :

$$Y = \lg \left[\frac{i}{\left(1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta} \right)} \right] = \lg i_0 + \frac{\alpha_a zF}{2.303 RT} \eta. \quad (5.117)$$

Второй вариант преобразований аналогичен, но на первой стадии за скобки выносятся второй член в уравнении (5.95):

$$i = i_0 e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT}\eta} \left(\frac{e^{\frac{\alpha_a zF}{RT}\eta}}{e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT}\eta}} - 1 \right), \quad (5.118)$$

$$i = i_0 e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT}\eta} \left(e^{\frac{(\alpha_a + \alpha_k) zF}{RT}\eta} - 1 \right), \quad (5.119)$$

$$i = i_0 e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT}\eta} \left(e^{\frac{zF}{RT}\eta} - 1 \right), \quad (5.120)$$

$$\frac{i}{\left(e^{\frac{zF}{RT}\eta} - 1 \right)} = i_0 e^{-\frac{\alpha_k zF}{RT}\eta}, \quad (5.121)$$

$$\ln \left[\frac{i}{\left(e^{\frac{zF}{RT}\eta} - 1 \right)} \right] = \ln i_0 - \frac{\alpha_k zF}{RT} \eta, \quad (5.122)$$

$$Y' = \lg \left[\frac{i}{\left(e^{\frac{zF}{RT}\eta} - 1 \right)} \right] = \lg i_0 - \frac{\alpha_{\kappa} zF}{2.303 RT} \eta. \quad (5.123)$$

Левые части уравнений (5.117) и (5.123), обозначенные как Y и Y' , могут быть рассчитаны с использованием экспериментальных данных для изучаемой электрохимической реакции (измеренных плотностей тока при соответствующих значениях перенапряжения $-\eta$, i). Анализируя правые части уравнений (5.117) и (5.123), видим, что они представляют собой прямолинейные зависимости от перенапряжения η . На рис. 5.10 приведены такие прямолинейные зависимости в координатах $Y = f(\eta)$ или $Y' = f(\eta)$, полученные из экспериментальных данных.

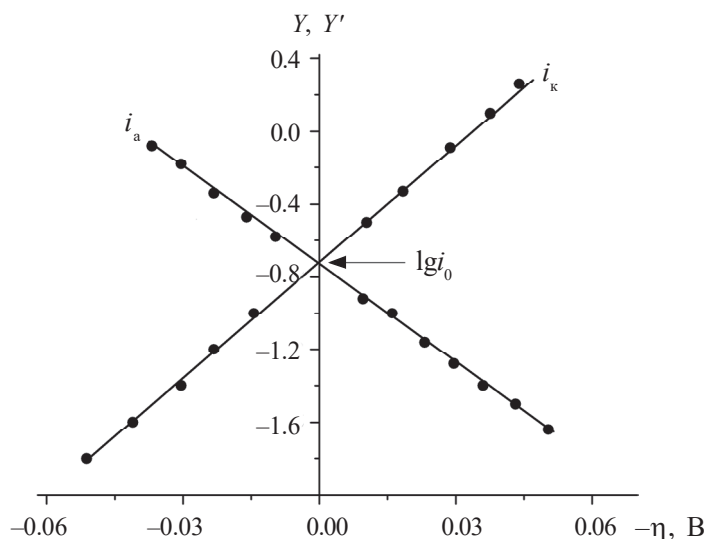


Рис. 5.10. Поляризационные кривые в координатах Есина, полученные при пропускании тока через амальгамный цинковый электрод в растворе перхлората цинка в диметилформамиде

Очевидно, что при $\eta = 0$ прямые пересекаются между собой и с осью ординат, позволяя рассчитать ток обмена: $Y = Y' = \lg i_0$. Тангенсы углов наклона прямых могут быть использованы для расчета коэффициентов переноса α_{κ} и α_a :

$$\frac{\partial Y}{\partial \eta} = \frac{\alpha_a zF}{2.303 \cdot RT}, \quad (5.124)$$

$$\frac{\partial Y'}{\partial \eta} = -\frac{\alpha_{\kappa} zF}{2.303 \cdot RT}. \quad (5.125)$$

5.4.3. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электродных реакций

В теории образования потенциала и строения двойного электрического слоя было показано, что при одном и том же значении электродного потенциала строение двойного электрического слоя может быть различным. Распределение скачков потенциала в плотной и диффузионной частях двойного электрического слоя может варьироваться при изменении ионной силы раствора, зависеть от наличия поверхностно-активных веществ. В соответствии с уравнением Нернста (5.90) потенциал электрода при определенных условиях (T, p) зависит от активности потенциалобразующих ионов, хотя при этом строение двойного слоя может варьироваться. Общий скачок потенциала на границе раздела «электрод–электролит» (ϕ) складывается из скачка потенциала в плотной части (ψ) и диффузной части (ξ) (рис. 5.11):

$$\phi = \psi + \xi. \quad (5.126)$$

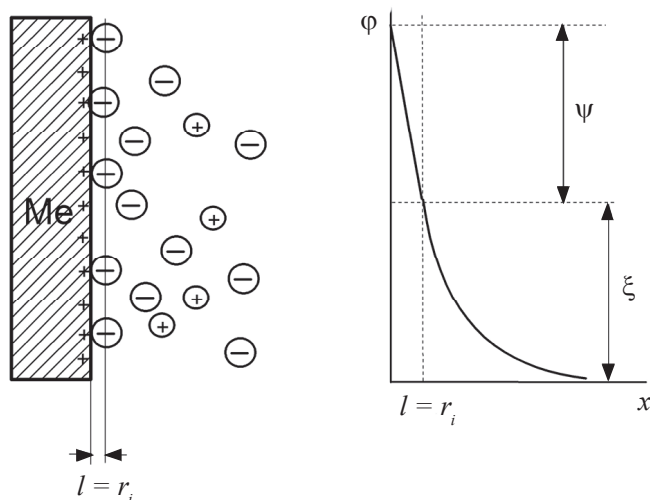


Рис. 5.11. Строение двойного электрического слоя и скачки потенциала: ϕ – общий электродный потенциал; ψ – скачок потенциала в плотной части ДЭС; ξ – диффузная часть ДЭС

При определении влияния строения двойного электрического слоя на кинетику электродной реакции будем следовать логике вывода основного уравнения в рамках рассмотренной выше в п. 5.4.1 теории замедленного разряда.

В рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы, находящиеся на поверхности электрода:



т. е. в плотной части двойного электрического слоя. Для того чтобы ион из глубины раствора попал на поверхность, он должен совершить работу,

связанную с преодолением диффузионной части двойного электрического слоя. Следовательно, активность ионов на поверхности можно связать с активностью в глубине раствора следующим соотношением:

$$a_{Ox,s} = a_{Ox} e^{-\frac{z_{Ox} F \xi}{RT}}, \quad (5.128)$$

$$a_{Red,s} = a_{Red} e^{-\frac{z_{Red} F \xi}{RT}}, \quad (5.129)$$

где z_{Ox} и z_{Red} — это заряды ионов в окисленной и восстановленной формах соответственно. По сути, произведение в числителе показателя степени соответствует электрической работе по переносу зарядов 1 моля ионов, проходящих через диффузионный слой со скачком потенциала ξ .

С другой стороны, ионы на поверхности, участвующие в электрохимической реакции, находятся в плотной части двойного электрического слоя, в котором скачок потенциала ψ можно представить как

$$\psi = \varphi - \xi. \quad (5.130)$$

Не повторяя основ вывода, представленного в п. 5.4.1, можно остановиться на записи уравнений для катодного и анодного токов, (5.81) и (5.82), с учетом особенностей, учитывающих строение двойного электрического слоя в соответствии с уравнениями (5.128), (5.129) и (5.130). Модифицированные уравнения тогда принимают следующую форму:

$$i_1 = K_k a_{Ox} e^{-\frac{z_{Ox} F \xi}{RT}} e^{-\frac{\alpha_k z F (\varphi - \xi)}{RT}}, \quad (5.131)$$

$$i_2 = K_a a_{Red} e^{-\frac{z_{Red} F \xi}{RT}} e^{-\frac{\alpha_a z F (\varphi - \xi)}{RT}}. \quad (5.132)$$

Здесь уместно опять рассмотреть случай состояния равновесия $\varphi = \varphi_p$, когда

$$i_1 = i_2: K_k a_{Ox} e^{-\frac{z_{Ox} F \xi^*}{RT}} e^{-\frac{\alpha_k z F (\varphi_p - \xi^*)}{RT}} = K_a a_{Red} e^{-\frac{z_{Red} F \xi^*}{RT}} e^{-\frac{\alpha_a z F (\varphi_p - \xi^*)}{RT}}, \quad (5.133)$$

где ξ^* представляет значение скачка потенциала диффузионного слоя двойного электрического слоя при условии $\varphi = \varphi_p$. Как и в предыдущем случае, решим это уравнение относительно равновесного значения потенциала φ_p . Для этого соберем все члены уравнения, содержащие φ_p в левой части:

$$e^{\frac{\alpha_k z F (\varphi_p - \xi^*)}{RT}} e^{\frac{\alpha_a z F (\varphi_p - \xi^*)}{RT}} = \frac{K_k}{K_a} \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} e^{\frac{z_{Red} F \xi^*}{RT}} e^{-\frac{z_{Ox} F \xi^*}{RT}} = i_0, \quad (5.134)$$

и проведем стандартные математические преобразования, с учетом, что $\alpha_a + \alpha_k = 1$:

$$e^{\frac{zF(\varphi_p - \xi^*)}{RT}} = \frac{K_k}{K_a} \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} e^{\frac{(z_{Red} - z_{Ox})F\xi^*}{RT}}. \quad (5.135)$$

Очевидно, что разность зарядов ионов в окисленной и восстановленной форме численно равна числу электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции:

$$z_{Ox} - z_{Red} = z. \quad (5.136)$$

Тогда с учетом этого получим:

$$e^{\frac{zF\varphi_p}{RT}} e^{-\frac{zF\xi^*}{RT}} = \frac{K_k}{K_a} \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} e^{-\frac{zF\xi^*}{RT}} \quad (5.137)$$

или

$$e^{\frac{zF\varphi_p}{RT}} = \frac{K_k}{K_a} \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (5.138)$$

и, следовательно, вновь приходим к выражению типа уравнения Нернста для равновесного потенциала электрода:

$$\varphi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_k}{K_a} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (5.139)$$

Можно заключить, что строение двойного электрического слоя не влияет на значение равновесного потенциала, или, что при одном и том же значении потенциала структура двойного электрического слоя может быть различной.

В условиях, отличающихся от равновесных, значение плотности тока будет определяться разностью анодного и катодного токов:

$$i = K_a a_{Red} e^{-\frac{z_{Red}F\xi}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_a zF(\varphi - \xi)}{RT}} - K_k a_{Ox} e^{-\frac{z_{Ox}F\xi}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k zF(\varphi - \xi)}{RT}}. \quad (5.140)$$

Далее аналогично тому, как это было сделано в п. 5.4.1, разделим и умножим правую часть уравнения (5.140) на значение тока обмена i_0 , принимая во внимание уравнение (5.133):

$$i = i_0 \left[\frac{e^{-\frac{z_{Red}F\xi}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_a zF\varphi}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_a zF\xi}{RT}}}{e^{-\frac{z_{Red}F\xi^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_a zF\varphi_p}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_a zF\xi^*}{RT}}} - \frac{e^{-\frac{z_{Ox}F\xi}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k zF\varphi}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_k zF\xi}{RT}}}{e^{-\frac{z_{Ox}F\xi^*}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k zF\varphi_p}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_k zF\xi^*}{RT}}} \right]. \quad (5.141)$$

Проведем почленное деление однотипных членов уравнения в каждой из дробей:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{z_{Red}F(\xi - \xi^*)}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_a z F(\varphi - \varphi_p)}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_a z F(\xi - \xi^*)}{RT}} - e^{-\frac{z_{Ox}F(\xi - \xi^*)}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k z F(\varphi - \varphi_p)}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_k z F(\xi - \xi^*)}{RT}} \right], \quad (5.142)$$

и упростим полученное выражение, объединяя первый и третий сомножители в каждом слагаемом в скобке, а также принимая, что $\varphi - \varphi_p = \eta$:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{(z_{Red} + \alpha_a z)F(\xi - \xi^*)}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(z_{Ox} - \alpha_k z)F(\xi - \xi^*)}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT}} \right]. \quad (5.143)$$

Покажем, что первые сомножители двух слагаемых в скобке уравнения (5.143) равны друг другу, т. е. что

$$z_{Red} + \alpha_a z = z_{Ox} - \alpha_k z \quad (5.144)$$

является тождеством. Для этого преобразуем уравнение (5.144):

$$\alpha_a z + \alpha_k z = z_{Ox} - z_{Red} \quad (5.145)$$

С учетом уравнения (5.136):

$$z(\alpha_a + \alpha_k) = z. \quad (5.146)$$

И в итоге, помня, что $\alpha_a + \alpha_k = 1$, приходим к тождеству $z = z$.

Таким образом, в уравнении (5.137) можно произвести замену одного из сомножителей, вынести его за скобки:

$$i = i_0 e^{-\frac{(z_{Red} + \alpha_a z)F(\xi - \xi^*)}{RT}} \left[e^{\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT}} \right]. \quad (5.147)$$

Сравнивая уравнение (5.147) с полученным ранее без учета строения двойного электрического слоя уравнением (5.95), видим, что в нем появ-

ляется дополнительный множитель $e^{-\frac{(z_{Red} + \alpha_a z)F(\xi - \xi^*)}{RT}}$, содержащий значение скачка потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя. Так как плотность тока характеризует скорость электрохимической реакции на электроде, можно сделать вывод, что строение двойного электрического слоя оказывает влияние на кинетику процесса.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите особенности электрохимических процессов. Дайте определение термину «поляризация электрода». Получите уравнение, связывающее скорость электрохимического процесса с плотностью тока, протекающего через электрод. Что понимают под током обмена? Какие составляющие входят в величину «напряжение разложения электролита»?

2. Какая из стадий электрохимического процесса является лимитирующей при концентрационной поляризации? Что называют предельным диффузионным током? Выведите основное уравнение для расчета концентрационной поляризации. В чем суть метода полярографии с ртутным капаящим и дисковым электродами? Перечислите достоинства и недостатки метода.

3. Запишите уравнение Тафеля. Какой из коэффициентов в уравнении Тафеля зависит от природы материала электрода?

4. Сформулируйте основные положения теории замедленного разряда Фольмера и Эрдей-Груза. Приведите вывод основного уравнения теории. Влияет ли строение двойного электрического слоя на кинетику электрохимических процессов? Ответ поясните.

5. Каковы минимальные (определяемые термодинамикой) потенциалы, при которых из водных растворов с активностью соответствующего иона металла, равной единице, может выделяться: а) цинк; б) медь?

6. Чем определяется значение предельного диффузионного тока? Поясните ответ соответствующими формулами.

7. Почему медь, в отличие от цинка и олова, не вытесняет водород из растворов разбавленных кислот?

8. Вычислите плотность тока анодного растворения никеля в 0.1 н растворе NiCl_2 при 25 °С, если перенапряжение на аноде равно 0.1 В, а плотность тока обмена на никеле в этом растворе $i_0 = 10^{-4} \text{ А/м}^2$. Коэффициент переноса анодного процесса $\alpha = 0.50$. До какого значения изменится плотность анодного тока при перенапряжении 0.15 В?

9. Вычислите потенциал разложения ZnSO_4 , если перенапряжением цинка на катоде можно пренебречь, а перенапряжение кислорода на аноде принять равным 0.46 В.

10. Вычислите скорость разряда иона гидроксония на свинцовом электроде из 0.1 н раствора HCl при потенциалах электрода $E_1 = -0.9 \text{ В}$; $E_2 = -1.3 \text{ В}$ и $E_3 = E_p$, если при 25 °С коэффициенты уравнения Тафеля соответственно равны: $a = 1.54 \text{ В}$ и $b = 0.130 \text{ В}$. Коэффициент активности 0.1 н раствора HCl равен: $\gamma_{\pm} = 0.796$.

11. Вычислите потенциал разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, если перенапряжением меди на катоде можно пренебречь, а перенапряжение кислорода на аноде принять равным 0.46 В.

12. Вычислите ток обмена i_0 и ток, проходящий через катод, для реакции разряда иона H_3O^+ на ртутном электроде площадью в $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, если перенапряжение на катоде равно 0.60 В, а коэффициенты в уравнении Тафеля равны: $a = 1.41 \text{ В}$ и $b = 0.116 \text{ В}$.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – Москва : Высш. шк., 1984. – 519 с.

Горшков В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 410 с. – ISBN 978-5-906828-87-3.

Дамаскин Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – Москва : Высш. шк., 1983. – 400 с.

Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Москва : Химия, КолосС, 2006. – 672 с. – ISBN 5-98109-011-1; ISBN 5-9532-0295-4.

Еремин Е. Н. Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин. – Москва : Высш. шк., 1976. – 375 с.

Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов. – 3-е изд., испр. – Москва : Химия, 1976. – 488 с. – ISBN 5-06-001736-2.

Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – Москва : Экзамен, 2005. – 480 с. – ISBN 5-472-00834-4.

Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1963. – 647 с.

Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина. – Ленинград : Химия, 1981. – 424 с.

Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – Ленинград : Химия, 1974. – 568 с.

Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – Москва : Высш. шк., 1999. – 527 с. – ISBN 5-06-003627-8.

Черепанов В. А. Равновесия в растворах электролитов : учеб. пособие / В. А. Черепанов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 1999. – 86 с. – ISBN 5-7996-0047-9.

Черепанов В. А. Явления переноса в электролитических средах : учеб. пособие / В. А. Черепанов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2004. – 84 с. – ISBN 5-7996-0303-6.

Черепанов В. А. Электрохимические равновесия «электрод – электролит». Гальванические элементы : учеб. пособие / В. А. Черепанов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – 88 с. – ISBN 978-5-7996-0786-9.

Черепанов В. А. Химическая кинетика : учеб. пособие / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 132 с. – ISBN 978-5-7996-1745-5.

Учебное издание

Серия «Учебник УрФУ»

Аксенова Татьяна Владимировна
Волкова Надежда Евгеньевна
Киселев Евгений Александрович
Черепанов Владимир Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КИНЕТИКА

Учебник

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Н. В. Чапаева*
Корректор *Н. В. Чапаева*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головиной*

Подписано в печать 24.06.2024. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 19,00. Усл. печ. л. 26,12. Тираж 40 экз. Заказ 62.
Издательство Уральского университета.
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

