

А.А. Федорова

М.П. Немцева



ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ



**Курс лекций
по физической химии**

Учебное пособие

Иваново

2018

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.А. Федорова, М.П. Немцева

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА
КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Курс лекций по физической химии

Учебное пособие

Иваново 2018

Федорова, А.А.

Электрохимия. Формальная кинетика. Кинетика сложных реакций. Курс лекций по физической химии: учеб. пособие/ А.А. Федорова, М.П. Немцева; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2018. – 88 с.

В учебном пособии подробно рассмотрены основные теоретические понятия и постулаты разделов «Электрохимия. Формальная кинетика. Кинетика сложных реакций», излагаемых во второй части курса лекций по дисциплине «Физическая химия». В курсе лекций также приведены выводы и анализ основных уравнений, необходимых при решении практических задач, вопросы для самоконтроля и список литературы для углубленного самостоятельного изучения дисциплины.

Пособие предназначено для студентов направлений подготовки «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Биотехнология», «Продукты питания из растительного сырья», «Материаловедение и технологии материалов» дневного отделения ИГХТУ. Материал, изложенный в настоящем пособии, может быть полезен иностранным студентам для более быстрого освоения предмета, а также аспирантам и молодым преподавателям, специализирующимся в области физической химии.

Табл.3. Ил.24. Библиогр.: 9 назв.

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

Рецензенты:

кафедра органической и физической химии ФГБОУ ВО Ивановского государственного университета; кандидат химических наук, доцент, заведующий проблемной научно-исследовательской лабораторией феррогидродинамики Ивановского государственного энергетического университета Арёфьев И.М.

© Федорова, А.А., Немцева, М.П., 2018

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2018

Введение

Физическая химия – наука, изучающая общие закономерности химических процессов и явлений и объясняющая их с точки зрения фундаментальных физических законов. Название физической химии впервые дал М.В. Ломоносов, который и определил содержание этой науки, возникшей на стыке физики и химии. Выдающийся вклад в развитие физической химии внесли известные зарубежные и российские ученые: Карно, Джоуль, Гесс, Гиббс, Фарадей, Аррениус, Вант-Гофф, Оствальд, Нернст, Больцман, Эйнштейн, Планк, Эйринг, Менделеев, Коновалов, Семенов, Карапетьянц, Баландин, Фрумкин, Алферов и многие другие. К началу XX века физическая химия окончательно определилась как наука, изучающая строение вещества, химическую термодинамику, химическую кинетику и электрохимию.

Методы физической химии позволяют определить направление, глубину, возможные механизмы протекания химических процессов и их скорость, предсказать зависимость этих факторов от внешних условий (температуры, концентрации, состава и природы растворителя, катализатора и других), установить взаимосвязь между строением химических соединений и их реакционной способностью.

На сегодняшний день физическая химия представляет собой теоретическую базу прикладных химико-технологических дисциплин, поэтому ее изучение является одним из важнейших этапов подготовки бакалавров различных направлений и профилей в химических вузах.

Следует заметить, что при самостоятельном изучении студентами дисциплин естественно-научного цикла глубина усвоения и понимания материала недостаточны, особенно при работе с большими массивами информации в учебной литературе. При этом общая тенденция к снижению аудиторной нагрузки и, соответственно, к увеличению доли самостоятельной работы студентов при подготовке бакалавров химико-технических специальностей приводит к сокращению часов, предусмотренных на чтение лекций. В связи с этим уменьшается объем материала, который лектор смог бы качественно изложить

и подробно объяснить обучающимся. Вышеперечисленные факторы не способствуют успешному освоению дисциплины. Целью данного пособия является проработка и адаптация изложенного в учебной литературе материала, на основе которого студент смог бы самостоятельно углублять и расширять знания. Необходимо подчеркнуть, что учебное издание не заменяет собой классические учебники по физической химии.

Учебное пособие предназначено для студентов очной и заочной форм обучения бакалавриата направлений подготовки «Биотехнология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология» и «Продукты питания из растительного сырья».

Настоящее пособие включает лекции по нижеследующим разделам физической химии, которые относятся ко второй части курса дисциплины.

- *Электрохимия.* Раздел, изучающий закономерности перехода химической энергии в электрическую; процессы, протекающие с участием заряженных частиц в проводниках и на межфазных поверхностях; описывается устройство электродов и гальванических элементов, а также принципы их работы.
- *Формальная кинетика.* В разделе рассматриваются закономерности протекания физико-химических процессов во времени, в частности, зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. В этой части разобраны основные понятия и законы кинетики, а также методы определения скорости, порядка и константы скорости химических реакций.
- *Кинетика сложных реакций.* Раздел, посвященный изучению особенностей протекания во времени сложных химических реакций, т.е. реакций протекающих через ряд элементарных стадий, и методам определения их кинетических характеристик. Разобран метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

ЛЕКЦИЯ 1

РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

3.1. Основные понятия и определения

Электрохимия – раздел физической химии, посвящённый изучению закономерностей взаимного превращения химической и электрической форм энергии, а также систем, в которых эти превращения совершаются. Электрохимия изучает свойства проводников электричества и процессы с участием заряженных частиц – ионов и электронов.

Электрохимическая система – устройство, состоящее из проводников электричества I и II рода. *Проводники I рода* – обладают электронной проводимостью (металлы и полупроводники), и при пропускании через них электрического тока в системе не наблюдается каких-либо химических изменений. *Проводники II рода* – обладают ионной проводимостью (растворы, расплавы электролитов), и прохождение через них тока сопровождается химическими превращениями.

Системы, в которых протекают процессы превращения химической энергии в электрическую, называются *гальваническими элементами*.

Системы, в которых протекают процессы превращения электрической энергии в химическую, называются *электролизерами*.



В состав гальванического элемента (*электрохимической цепи*) или электролизёра входят два *полуэлемента* или *электрода*, которые, в свою очередь, состоят из металла или полупроводника, погруженных в раствор или расплав электролита. Вследствие разности химических потенциалов реагентов в сопри-

касающихся фаз происходит переход заряженных частиц из одной фазы в другую, что приводит к возникновению скачка потенциала (ϕ) на границе раздела и протеканию *электрохимической реакции*. Потенциал электрода ϕ является его электрической характеристикой.

Для осуществления взаимного превращения химической и электрической форм энергии необходимо создать контакт между проводниками I рода через внешнюю цепь (металл) и связать проводники II рода (жидкости) через полупроницаемую мембрану или *солевой (электролитический) мостик* (см. раздел **3.3.1**), т.е. собрать гальванический элемент или электрохимическую цепь. Алгебраическая сумма потенциалов, возникающая на границе металл/жидкость и жидкость/жидкость, характеризует работу гальванического элемента и называется *электродвижущей силой (ЭДС) – E*. Потенциалы электродов и электродвижущая сила измеряются в вольтах (В).

За счет разности потенциалов на электродах в гальваническом элементе протекают пространственно разделенные процессы окисления и восстановления. В электрохимической цепи отрицательный электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется *анодом*, положительный электрод, на котором идет процесс восстановления – *катодом*. Принято считать направление тока в гальваническом элементе по направлению движения положительных ионов, т.е. от *анода к катоду*.

При записи схем электродов и гальванических элементов используется ряд правил. Слева записывают отрицательный электрод, справа – положительный. Проводники первого рода (например, металлы) пишутся с внешней стороны элемента, проводники второго рода (растворы электролитов) – внутри. Вертикальные линии соответствуют границам раздела фаз. Две твердые фазы, находящиеся в контакте, или нескольких веществ, присутствующих в одном растворе, или газ и металл приводятся в схеме через запятую. Контакт растворов через полупроницаемую мембрану в схеме обозначается пунктиром, а наличие солевого мостика – двойной чертой.

Рассмотрим подробно обратимый гальванический элемент *Даниэля-*

Якоби (Джон Фредерик Даниэль, Борис Семенович Якоби), который состоит из двух полуэлементов (электродов) – цинковой и медной пластин, помещенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди. Между растворами может находиться полупроницаемая мембрана или солевой мостик. Устройство элемента Даниэля-Якоби изображено на рис. 3.1.

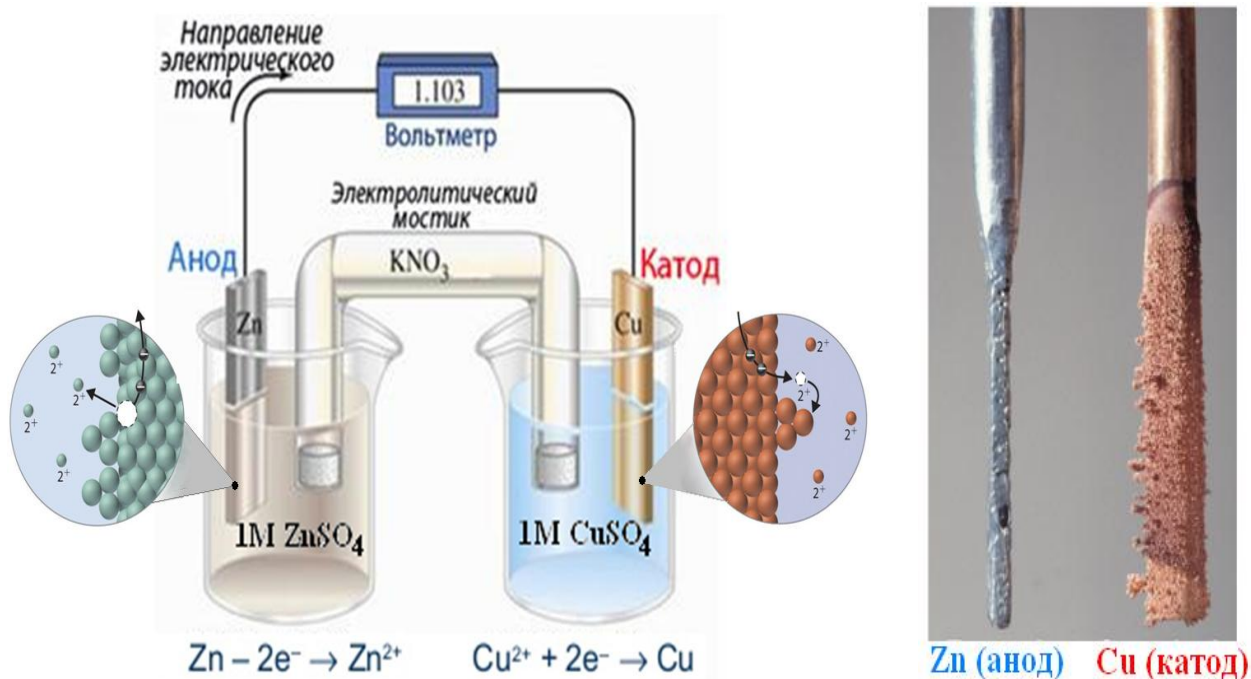


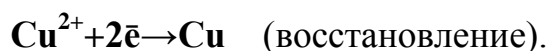
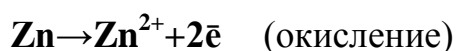
Рис.3.1. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Схему элемента можно записать в виде:



Если замкнуть цепь, соединив металлы проводником, то на цинковом электроде начнется процесс отрыва электронов и перехода ионов с поверхности металла в раствор – *окисление* цинка. На медном электроде электроны будут присоединяться к ионам металла, перешедшим из раствора на поверхность – *восстановление* меди. Таким образом, в гальваническом элементе возникнет электрический ток: электроны начнут перемещаться от отрицательного цинкового на положительный медный электрод.

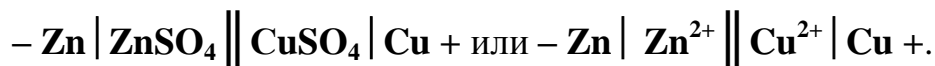
Реакции на отдельных электродах запишем в виде:



Суммарный окислительно-восстановительный процесс в электрохимической цепи выражается реакцией:



Схема элемента Даниэля-Якоби с солевым мостиком имеет вид:



Следует обратить внимание на то, что все электроды и, соответственно, гальванические элементы можно разделить на обратимые и необратимые.

Электрод и гальванический элемент необратимы, если при перемене направления электрического тока в них протекают различные по природе окислительно-восстановительные реакции. К таким электродам можно отнести цинк, погруженный в раствор соляной кислоты ($\text{Zn} | \text{HCl}$). В зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит или восстановление катионов водорода: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, или окисление цинка: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Электрод и гальванический элемент обратимы, если при перемене направления электрического тока протекают обратные друг другу, т.е. противоположные по направлению окислительно-восстановительные реакции. Например, медь, погруженная в раствор CuSO_4 , т.е. медный электрод ($\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$) относится к обратимым. На нем при смене направления тока будут протекать реакции восстановления меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ или ее окисления: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Гальванический элемент, состоящий из электродов $\text{Zn} | \text{HCl}$ и $\text{Cu} | \text{HCl}$ является необратимым. Схема гальванического элемента с одним электролитом в этом случае имеет вид:



При его работе на меди будет протекать реакция восстановления водорода $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, а цинк будет окисляться: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. При пропускании через элемент электрического тока в обратном направлении на цинке пойдет реакция восстановления водорода: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, а окисляться при этом будет медь $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Гальванический элемент Даниэля-Якоби является обратимым, поскольку при пропускании через него электрического тока в обратном направлении реакции на электродах пойдут в обратном направлении – восстановление цинка: $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$ и окисление меди: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$.

3.2. Растворы электролитов

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению теории, устройства и использования электродов и гальванических элементов остановимся на некоторых свойствах растворов электролитов.

Электролиты – вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно полностью или частично распадаются на заряженные частицы – ионы, способные к самостоятельному существованию.

Число ионов, на которые распадается данный электролит, определяется числом анионов и катионов в его формуле. При этом раствор электролита, несмотря на существование заряженных частиц, в целом будет электронейтральным и сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных с учетом стехиометрии:



Процесс распада электролита в растворе на ионы называется *электролитической диссоциацией*.

Первой количественной теорией электролитической диссоциации была теория С. Аррениуса (1883–1887гг.).

Основные положения теории Аррениуса.

➤ При растворении электролиты (кислоты, основания и соли) распадаются (диссоциируют) на противоположно заряженные ионы самопроизвольно без пропускания через раствор электрического тока.

➤ Часть молекул электролита может не диссоциировать. Конкретное вещество в одном растворителе является электролитом, а в другом – может не распадаться на ионы. Доля молекул, распавшихся на ионы, называется *степенью диссоциации α* .

$$\alpha = \frac{N_{\text{диссоц. молекул}}}{N_{\text{общее число молекул}}}.$$

➤ Степень диссоциации зависит от природы растворителя и электролита, концентрации электролита, температуры, присутствия других электролитов в растворе. Для сильных электролитов величина $\alpha \rightarrow 1$, для слабых электролитов – $\alpha \ll 1$.

➤ Раствор электролита рассматривается как простая механическая смесь ионов, недиссоциированных молекул электролита и молекул растворителя, взаимодействие между которыми отсутствует.

➤ Процесс диссоциации обратим. Равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами подчиняется, закону действующих масс и описывается константой диссоциации $K_{\text{дис}}$.

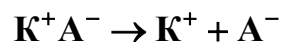


$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{K^{z_+}}^{v_+} C_{A^{z_-}}^{v_-}}{C},$$

где v_+ , v_- и z_+ , z_- – число и заряд катионов и анионов, образующихся при диссоциации.

При этом выполняется условие $(v_+)(z_-) = (v_-)(z_+)$.

Электролиты, содержащие по одному катиону и аниону (NaCl , CuSO_4) называются *бинарными*. Для таких электролитов с учетом степени диссоциации α и исходной концентрации электролита в момент растворения получим соотношение, называемое *законом разведения Оствальда*.



$$C(1 - \alpha) \quad \alpha C \quad \alpha C,$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

С учетом того, что для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, выражение сводится к виду:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C \quad \text{или}$$

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C}.$$

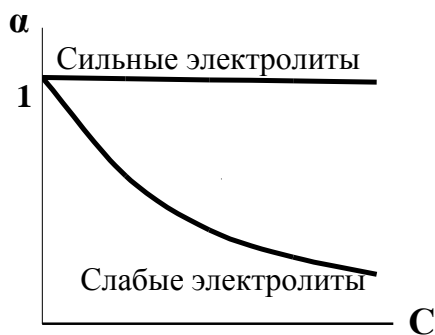


Рис. 3.2. Концентрационная зависимость степени диссоциации для сильных и слабых электролитов

Из представленного соотношения следует, что для слабых электролитов степень диссоциации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации электролита. Зависимость степени диссоциации от концентрации сильных и слабых электролитов представлена на рис. 3.2.

Недостатки теории Аррениуса:

- не объясняет причин, вызывающих диссоциацию молекул на ионы;
- описывает свойства только разбавленных растворов электролитов;
- не объясняет причин различия в величинах $K_{\text{дис}}$, определенных различными методами, и того факта, что для ряда электролитов при высоких концентрациях экспериментальное значение степени диссоциации больше 1.

Дальнейшее развитие теория электролитической диссоциации получила в работах В. Оствальда, И. А. Каблукова, В. Нернста, П. Дебая, Э. Хюккеля и др.

Современная теория объясняет электролитическую диссоциацию сольватацией ионов молекулами растворителя. В растворе ионы существуют в виде сольватированных (гидратированных в случае водных растворов) частиц, способных к электростатическому взаимодействию друг с другом. Это приводит к тому, что свойства растворов электролитов значительно отличаются от свойств идеальных растворов, причем в большей степени, чем в случае неэлектролитов. Мету отклонения растворов от идеальности характеризует коэффициент активности γ . Концентрацию при работе с растворами электролитов заменяют активностью a . Указанные величины связаны соотношением $a = C\gamma$.

Выражение закона действующих масс в этом случае с учетом активностей и коэффициентов активности катионов (К) и анионов (А) записывается в виде:

$$K_{\text{дис}} = \frac{a_{\text{K}^{z+}}^{v+} a_{\text{A}^{z-}}^{v-}}{a} = \frac{C_{\text{K}^{z+}}^{v+} C_{\text{A}^{z-}}^{v-}}{C} \cdot \frac{\gamma_{\text{K}^{z+}}^{v+} \gamma_{\text{A}^{z-}}^{v-}}{\gamma}$$

Константа диссоциации является термодинамической и представляет со-

бой величину постоянную при любой концентрации электролита в растворе.

3.2.1. Средние ионные величины

В связи с тем, что в растворах электролитов всегда присутствуют два вида заряженных частиц, надежных и простых методов определения величины a и γ конкретных индивидуальных ионов не существует. Поэтому в теории и практике расчетов характеристик гальванических элементов и электродов применяются понятия *средняя ионная активность электролита* a_{\pm} и *средний ионный коэффициент активности* электролита γ_{\pm} , которые соответственно равны:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v},$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v},$$

где a_+ , a_- , γ_+ , γ_- – активность и коэффициент активности катионов и анионов соответственно; $v = v_+ + v_-$ – общее число ионов.

Связь активности раствора электролита a и его средней ионной активности, отражается следующим образом:

$$a = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_{\pm}^v.$$

В термодинамике растворов электролитов обычно используется *моляльная шкала концентраций* – m (число моль растворенного вещества в 1000 г растворителя), поэтому можно записать:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}, \quad (3.1)$$

где m_{\pm} – средняя ионная моляльность электролита.

Величина m_{\pm} раствора электролита с моляльной концентрацией m может быть рассчитана по соотношению:

$$m_{\pm} = v_{\pm} m = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} m.$$

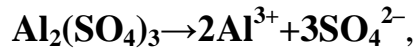
Таким образом, получим:

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

Например, для раствора нитрата свинца, диссоциирующего в водном растворе по уравнению $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$, получим:

$$a_{\pm}[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3] = (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} m[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3] \gamma_{\pm}[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3] = \\ = \sqrt[3]{4} m[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3] \gamma_{\pm}[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3].$$

Аналогично для раствора сульфата алюминия



$$a_{\pm}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} m[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \gamma_{\pm}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \\ = \sqrt[5]{108} m[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \gamma_{\pm}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3].$$

Средние ионные коэффициент активности и активность зависят от при-

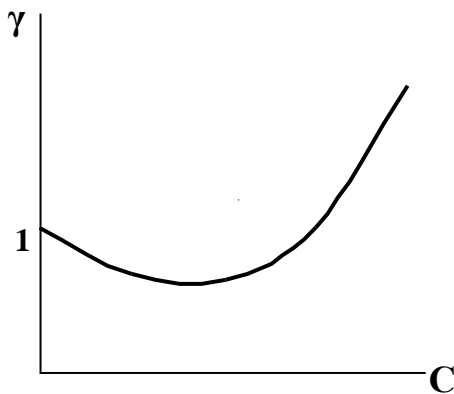


Рис. 3.3. Концентрационная зависимость среднего ионного коэффициента активности растворов электролита

роды растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора, температуры. Зависимость величины γ_{\pm} от концентрации представлена на рис. 3.3. Для разбавленных растворов величина γ_{\pm} определяется зарядом ионов электролита и не зависит от его других свойств. Например, при низких одинаковых концентрациях растворов

KCl и **NH₄NO₃** их средние ионные коэффициенты активности одинаковы.

Установлено, что γ_{\pm} зависит от общей концентрации ионов и величины их зарядов, т.е. от *ионной силы раствора I*, которая рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2,$$

где m_i и z_i – моляльность и заряд индивидуального иона в составе электролита.

Для раствора сульфата алюминия, диссоциирующего в водном растворе по уравнению $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$, получим:

$$I = \frac{1}{2} (m_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (2m \cdot 3^2 + 3m \cdot 2^2) = 15m.$$

Согласно правилу *постоянства ионной силы* Льюиса и Рендала в разбавленных растворах сильных электролитов ($m \leq 0,05$) коэффициент активности одинаков для всех растворов с одной и той же ионной силой независимо от

природы электролита.

3.2.2. Электростатическая теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля

Для большого числа электролитов в широком интервале молярных концентраций и температур средние ионные коэффициенты активности водных растворов экспериментально определены и занесены в справочники. При отсутствии справочных данных величину γ_{\pm} можно вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля в рамках одного из приближений одноименной теории.

Допущения теории Дебая-Хюккеля.

➤ Электролит в растворе диссоциирован полностью, и концентрация ионов может быть рассчитана по аналитической концентрации электролита.

➤ Ионы рассматриваются как точечные заряды, другие свойства ионов, в том числе радиус, не учитываются.

➤ Ионы окружены ионной атмосферой, образованной противоположно заряженными ионами, в которой распределение ионов подчиняется законам классической статистики. Ионная атмосфера рассматривается как непрерывная среда.

➤ Учитывается только электростатическое взаимодействие ионов друг с другом и ионной атмосферой.

➤ Растворитель выступает только в качестве среды, не взаимодействующей с ионами. Причем диэлектрическая проницаемость раствора принимается равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя.

На основании этих допущений получено уравнение для расчета среднего ионного коэффициента активности – *предельный закон Дебая*:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_{-} z_{+}| \sqrt{I} ,$$

где A_{γ} – коэффициент Дебая; I – ионная сила раствора.

Величина коэффициента A_{γ} зависит от температуры и природы растворителя, его плотности и диэлектрической проницаемости. При температуре 298 К в водном растворе $A_{\gamma} = 0,5107$.

Предельный закон справедлив только для разбавленных растворов. Так, в

водных растворах бинарных электролитов он соблюдается при $I < 10^{-2}$.

При более высоких концентрациях используется второе приближение теории Дебая-Хюккеля.

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_{-} z_{+}| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Второе приближение применимо для растворов с ионной силой $I \leq 0,05$. На рис. 3.4 представлены зависимости среднего ионного коэффициента активности

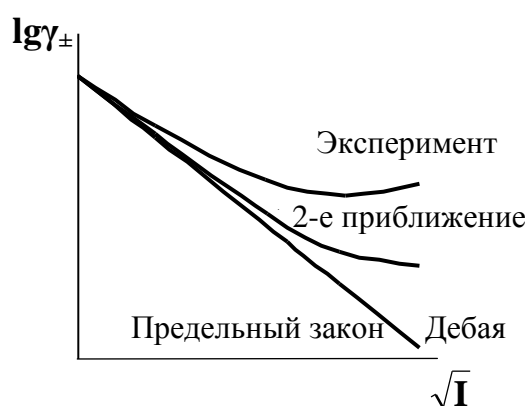


Рис. 3.4. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы растворов

от ионной силы раствора LiCl, рассчитанные по предельному закону и уравнению 2-го приближения теории Дебая-Хюккеля.

Для растворов с $I \leq 0,3$ применимо уравнение 3-го приближения теории Дебая-Хюккеля (уравнение Дэвис).

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_{-} z_{+}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

ЛЕКЦИЯ 2

3.3. Теория гальванического элемента

3.3.1. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз металл/раствор и раствор/раствор

Теории, объясняющие возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз металл/раствор, развивались в трудах Л.В. Писаржевского, Н.А. Изгарышева и Р. Генри.

Каждый электрод характеризуется определенным значением электродного потенциала, возникающего на границе соприкосновения металла или полупроводника (проводник I рода) и раствора электролита (проводник II рода), вследствие перехода электрических зарядов через границу раздела фаз. Переход заряженных частиц между фазами обусловлен разностью химических потенциалов в соприкасающихся фазах и в случае контакта металл/жидкость (раствор электролита) сопровождается формированием *двойного электрического слоя* (ДЭС) и возникновением *скачка потенциала* на границе раздела φ . Основными причинами возникновения скачка потенциала являются:

- ионизация атомов металла на ионы (M^{Z+}) и электроны внутри металла (Me): $Me \leftrightarrow Me^{Z+} + z\bar{e}$;
- сольватация ионов металла, находящихся на его поверхности, молекулами растворителя (L): $Me^{Z+} + nL \leftrightarrow Me^{Z+} \cdot nL$.

Возможны два механизма образования ДЭС, схематично проиллюстрированные на рис. 3.5.

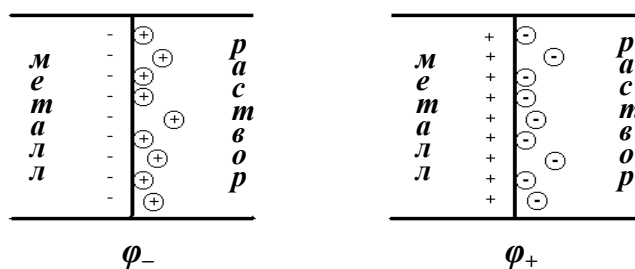


Рис. 3.5. Схема двойного электрического слоя на границе металл-раствор

➤ Если химический потенциал металла больше химического потенциала катионов данного металла в растворе, т.е. $\mu_{\text{Me}} > \mu_{\text{Me}^{z+}}$, то их выравнивание при установлении равновесия будет происходить за счет перехода части ионов в раствор. За счет избытка электронов металл приобретет отрицательный заряд, который будет удерживать сольватированные ионы на границе раздела, – образуется двойной электрический слой. Через некоторое время установится динамическое равновесие $\text{Me} + n\text{L} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} \cdot n\text{L} + z\bar{e}$, характеризуемое равновесным скачком потенциала или электродным потенциалом φ_- . Таким образом, возникает электродный потенциал при погружении цинковой пластинки в раствор, содержащий ионы Zn^{2+} .

➤ Если химический потенциал металла меньше химического потенциала катионов данного металла в растворе, т.е. $\mu_{\text{Me}} < \mu_{\text{Me}^{z+}}$, то их выравнивание будет происходить за счет перехода части ионов на поверхность металла, на которой возникнет положительный заряд. За счет этого раствор приобретет отрицательный заряд, и в поверхностном слое будут преобладать анионы. В этом случае установится динамическое равновесие $\text{Me}^{z+} \cdot n\text{L} + z\bar{e} \leftrightarrow \text{Me} + n\text{L}$ и возникнет скачок потенциала φ_+ . Подобным образом формируется электродный потенциал на медной пластинке в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} .

Скачок потенциала возникает также на границе раздела двух растворов электролитов через полупроницаемую мембрану (например, целлофан), которая способна удерживать молекулы растворителя, но пропускает ионы. В области контакта различными концентрациями будет происходить диффузия ионов из более концентрированного раствора электролита в менее концентрированный. Скорость диффузии и скорость движения катионов и анионов электролита неодинаковы и зависят от природы иона, его заряда, размера, концентрации ионов в растворе, а также от температуры. Вследствие этого растворы на границе раздела приобретают противоположные электрические заряды, что приводит к возникновению скачка потенциала, который называется *диффузионным* – $\varphi_{\text{диф}}$.

Несмотря на то, что в большинстве случаев величина $\varphi_{\text{диф}}$ не превышает нескольких десятков милливольт, его значение необходимо учитывать при рас-

чете ЭДС гальванического элемента (см. уравнение (3.3)).

Экспериментальное определение величины диффузионного потенциала связано с существенными экспериментальными трудностями и погрешностями, поэтому его устраняют, используя для связи растворов электролитов в составе электрохимической цепи вместо полупроницаемой мембраны *солевой мостик*. Последний представляет собой сосуд с концентрированными растворами KCl, KNO_3 или NH_4NO_3 , скорости движения и диффузии катионов и анионов в которых близки. При этом в системе вместо одной образуются две жидкостные границы, через которые преимущественно диффундируют ионы из солевого мостика за счет их более высокой концентрации, чем в соединяемых растворах. Поскольку возникающие диффузионные потенциалы невелики и имеют противоположные знаки, их суммой в гальваническом элементе с солевым мостиком можно пренебречь, тогда его ЭДС будет определяться только разницей потенциалов электродов, входящих в состав цепи, согласно уравнению (3.4).

3.3.2. Электродвижущая сила гальванического элемента.

Уравнение Нернста

В случае необратимого протекания окислительно-восстановительного процесса при непосредственном контакте реагентов вся энергия химической реакции переходит в теплоту (тепловой эффект, ΔrH), полезная работа (W') системой не совершается и направленного движения электронов не происходит. В гальваническом элементе процессы окисления и восстановления пространственно разделены и протекают на отдельных электродах. При этом осуществляется направленный перенос электронов от электрода с более отрицательным зарядом поверхности с потенциалом (φ_-) на электрод с более положительным зарядом с потенциалом (φ_+). В такой системе процесс протекает квазистатически, т.е. обратимо, и совершается *полезная электрическая работа* ($W' > 0$).

Электрической характеристикой электрохимической цепи или гальванического элемента является *электродвижущая сила* (ЭДС) – E . ЭДС характеризует работу по перемещению единичного положительного заряда вдоль контура

электрохимической системы. ЭДС гальванического элемента будет максимальной при его обратимой работе, т.е. когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Тогда максимальная полезная работа, совершаемая в электрохимической системе при постоянных давлении и температуре, будет равна убыли энергии Гиббса:

$$W'_{P,T} = -(\Delta_r G)_{P,T} = zFE, \quad (3.2)$$

где F – постоянная Фарадея; z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

Математически ЭДС равна алгебраической сумме всех скачков потенциалов, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав разомкнутого гальванического элемента:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \pm \varphi_{\text{диф}}, \quad (3.3)$$

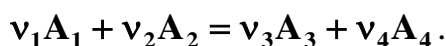
где φ_+ – равновесный электродный потенциал положительного электрода; φ_- – равновесный электродный потенциал отрицательного электрода; $\varphi_{\text{диф}}$ – равновесный диффузионный потенциал на границе раздела жидкость/жидкость (см. раздел 3.3.1).

При отсутствии диффузионного потенциала величина E определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов на клеммах разомкнутой цепи:

$$E = \varphi_+ - \varphi_-. \quad (3.4)$$

Теоретически ЭДС гальванического элемента можно рассчитать по уравнению Нернста (3.8), вывод которого приведен ниже.

Допустим, в гальваническом элементе обратимо протекает окислительно-восстановительная реакция:



На основании уравнения изотермы химической реакции, с учетом того, что реакция протекает в неидеальном растворе, используя вместо давлений активности реагентов, можно записать:

$$(\Delta_r G)_{P,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}, \quad (3.5)$$

$$K_a = \frac{\bar{a}_3^{v_3} \bar{a}_4^{v_4}}{\bar{a}_1^{v_1} \bar{a}_2^{v_2}},$$

где K_a – константа равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе; a_i и \bar{a}_i – активности исходных веществ и продуктов реакции в растворе в начале реакции и в момент равновесия.

После подстановки соотношения (3.2) в уравнение (3.5), заменив знак у второго слагаемого с учетом свойств логарифмов, получим:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}. \quad (3.6)$$

В стандартных условиях, т.е. когда активности всех участников реакции равны единице, ЭДС гальванического элемента называют стандартной – E^0 . Стандартная ЭДС связана с константой равновесия соотношением:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (3.7)$$

Величина E^0 может быть рассчитана по стандартным потенциалам электродов, приведенным в справочной литературе.

$$E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0.$$

С учетом соотношения (3.7) при $T=298 \text{ К}$ после подстановки физических констант $F=96485 \text{ Кл/моль}$ и $R=8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, переходя от натурального к десятичному логарифму ($\ln a = 2,303 \lg a$), уравнение (3.6) можно представить в виде:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}. \quad (3.8)$$

Выражение (3.8) называется *уравнением Нернста*. Величины a_i могут быть рассчитаны по уравнению (3.1).

3.4. Термодинамика обратимого гальванического элемента

Уравнение Гиббса-Гельмгольца при постоянных давлении и температуре с учетом свойств характеристических функций может быть записано в виде:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = \Delta_r H + T \left[\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right]_P. \quad (3.9)$$

Для обратимой реакции в гальваническом элементе, используя выражение (3.9), получим:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left[\frac{\partial(-zFE)}{\partial T} \right]_P = \Delta_r H - zFT \left[\frac{\partial(E)}{\partial T} \right]_P. \quad (3.10)$$

Члены уравнения (3.10) имеют следующий физический смысл:

➤ $\Delta_r H$ – тепловой эффект химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, или полный запас химической энергии;

➤ $-\Delta_r G = zFE = W'_{P,T}$ – полезная электрическая работа, получаемая за счет энергии химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, или свободная энергия;

➤ $\Delta_r S = - \left[\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right]_P = zF \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P$ – изменение энтропии в ходе реакции;

➤ $Q_{обр} = T\Delta_r S = -T \left[\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right]_P = zFT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P$ – энергия, которой обменивается

система с окружающей средой при работе элемента в обратимом режиме, или связанная энергия химической реакции.

➤ $\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P$ – изобарный температурный коэффициент ЭДС.

Проанализируем работу гальванического элемента в соответствии с уравнением (3.10):

1. ЭДС падает с ростом температуры (рис. 3.6, а), и температурный коэффициент ЭДС отрицателен $\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P < 0$. Тогда $\Delta_r S < 0$, значит и $Q_{обр} = T\Delta_r S < 0$.

Следовательно, $|\Delta_r G| < |\Delta_r H|$. При обратимом проведении процесса в адиабатических условиях теплота выделяется в окружающую среду, а элемент при работе в условиях тепловой изоляции нагревается. Коэффициент полезного действия

такого гальванического элемента $\eta = \frac{W'}{Q_{необр}} = \left[\frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \right] < 100 \%$, и в работу

превращается только часть энергии окислительно-восстановительной реакции.

2. ЭДС гальванического элемента возрастает при увеличении температуры (рис. 3.6, б), и температурный коэффициент ЭДС положителен $\left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_P > 0$. В этом случае $\Delta_r S > 0$ и $Q_{обр} = T\Delta_r S > 0$, следовательно, $|\Delta_r G| > |\Delta_r H|$. При обратимом проведении процесса теплота поглощается элементом из окружающей среды, а элемент при работе в условиях тепловой изоляции охлаждается. Коэффициент полезного действия элемента $\eta = \frac{W'}{Q_{необр}} = \left[\frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}\right] > 100\%$. Значит, в работу переходит не только энергия окислительно-восстановительной реакции, но и часть энергии окружающей среды.

3. ЭДС гальванического элемента не зависит от температуры (рис. 3.6, в), температурный коэффициент ЭДС равен нулю $\left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_P = 0$. Следовательно, $\Delta_r S = 0$, $Q_{обр} = 0$ и $\Delta_r G = \Delta_r H$. Коэффициент полезного действия $\eta = 100\%$, и в полезную работу полностью превращается энергия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе.

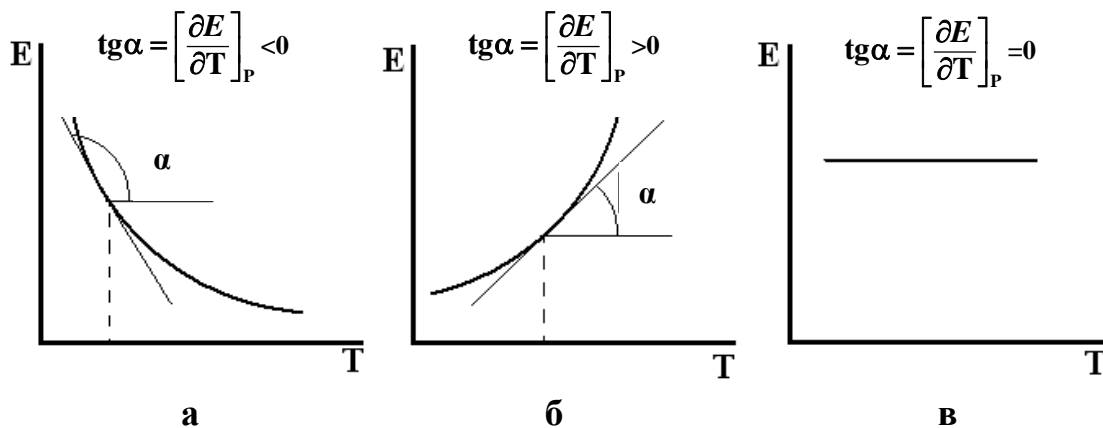


Рис. 3.6. Зависимость ЭДС от температуры. С ростом температуры ЭДС: а – падает; б – возрастает; в – не изменяется

Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента определяется по экспериментальной зависимости $E=f(T)$ по соответствующему графику как тангенс угла наклона касательной или аналитическим дифференцированием зависимости по температуре.

Вопросы для самоподготовки по разделу
«Электрохимия. Основные понятия и определения.

Растворы электролитов. Теория гальванического элемента»

1. Основные понятия электрохимии: проводники I и II рода, электролиты, электроды, гальванические элементы.
2. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Ее практическая значимость и недостатки.
3. Основы современной теории диссоциации электролитов.
4. Причины отклонения свойств растворов электролитов от идеальных. Активность, коэффициент активности. Средние ионные моляльность, ионная активность электролита, коэффициент активности. Их расчет и взаимосвязь.
5. По какому уравнению можно рассчитать величину m_{\pm} раствора Na_3PO_4 с моляльностью m ?
6. Влияет ли присутствие посторонних электролитов на коэффициент активности иона в растворе? Как изменяется коэффициент активности при увеличении концентрации электролита? Почему?
7. Как рассчитывается ионная сила раствора электролита? Приведите примеры электролитов, для которых ионная сила и моляльная концентрация водного раствора равны.
8. Правило постоянства ионной силы.
9. Основы теории растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Предельный закон Дебая.
10. Возникновение скачка потенциалов на границе раздела: металл/раствор электролита.
11. Определите термодинамическое условие образования положительного или отрицательного заряда на поверхности металла, погруженного в раствор соли этого металла.

12. Что такое диффузионный потенциал? Почему насыщенные водные растворы KCl , KNO_3 и NH_4NO_3 используются в качестве солевого мостика в гальванических элементах?
13. Электродвижущая сила гальванического элемента. Вывод уравнения Нерста для расчета ЭДС гальванического элемента.
14. Что принято считать стандартной ЭДС?
15. Какой из приведённых далее гальванических элементов является обратимым? $Ni | NiCl_2 || CuSO_4 | Zn$ или $Ni, Ni(OH)_2 | NaOH || NiCl_2 | Ni$. Ответ мотивируйте.
16. Термодинамика гальванического элемента. Расчет теплового эффекта по температурной зависимости электродвижущей силы гальванического элемента.
17. Каким образом изменяется ЭДС гальванического элемента с ростом температуры, если в обратимых условиях он работает с выделением теплоты?
18. Для гальванического элемента величина $dE/dT < 0$. Определите, выделяется или поглощается теплота при работе такого элемента, и как изменяется при этом энтропия?

ЛЕКЦИЯ 3

3.5. Электродный потенциал

Ранее (см. раздел 3.3.1) отмечено, что скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл/раствор в составе электрода, называют *электродным потенциалом* – ϕ . Экспериментально величину скачка потенциала определить невозможно. Однако разность электродных потенциалов в гальваническом элементе, характеризующих его ЭДС, может быть легко измерена. В связи с этим электродный потенциал приравнивают к ЭДС цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода ($\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$) (см. раздел 3.6.1). *Стандартный потенциал* водородного электрода в 1953 г. было решено условно считать равным нулю при любой температуре. В электрохимии стандартными являются следующие условия: активность ионов в растворе 1 моль/кг и давление 1 атм.

На рис. 3.7 изображено устройство и схемы гальванических элементов с полупроницаемой мембраной со стандартным водородным электродом, используемых для определения электродных потенциалов рассмотренных ранее цинкового и медного электродов (см. раздел 3.1).

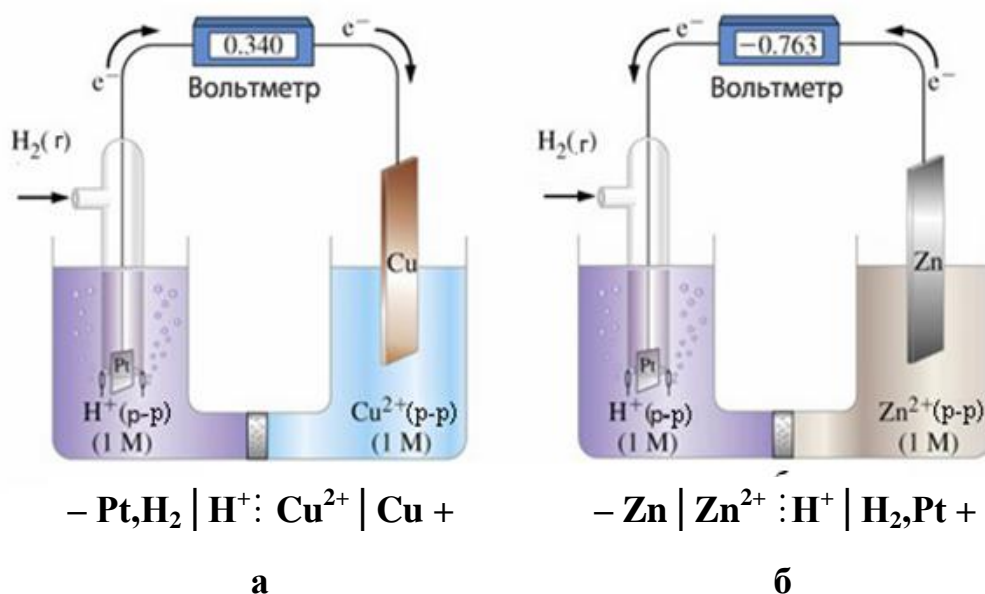


Рис. 3.7. Гальванические элементы, используемые для определения электродных потенциалов медного (а) и цинкового (б) электродов

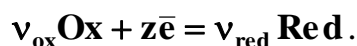
Например, потенциал медного электрода ($\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$) численно равен ЭДС электрохимической цепи, представленной на рис. 3.7, а:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \underbrace{\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0}_{=0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}.$$

Аналогично *стандартный электродный потенциал* φ^0 равен ЭДС электрохимической цепи, составленной из стандартного водородного электрода и данного электрода с активностью ионов в растворе, равной 1 моль/кг.

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0.$$

Реакцию восстановления на отдельном электроде, протекающую с участием окисленной (**Ox**) и восстановленной (**Red**) форм вещества, называют электродным процессом или потенциалопределяющей реакцией. В общем виде его можно представить как:



Тогда уравнение для расчета потенциала электрода может быть представлено в виде уравнения Нерста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{red}}}},$$

при 298 К с учетом перехода от натурального логарифма к десятичному получим:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{red}}}}.$$

Величина φ^0 зависит только от температуры и природы участников окислительно-восстановительного процесса. Стандартный электродный потенциал является мерой способности вещества восстанавливаться и влияет на направление реакции, протекающей на данном электроде при работе гальванического элемента. Значения φ^0 металлических электродов определяют положение металла в ряду напряжений и приведены в справочной литературе.

3.6. Классификация электродов

В соответствии с особенностями устройства, состава и электродной реакции электроды делятся на ряд типов.

3.6.1. Электроды первого рода

Особенностью электродов первого рода является их обратимость по одному виду ионов – или только по катионам, или только по анионам. К электродам первого рода относятся металлические, металлоидные, амальгамные и газовые электроды.

➤ *Металлические электроды* состоят из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла, и обозначаются схемой $\text{Me}^{Z+} | \text{Me}$.

При работе элемента, включающего такой электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Электродный процесс записывается в виде: $\text{Me}^{Z+} + z\bar{e} \rightarrow \text{Me}$.

Металлические электроды обратимы только по катиону, и их потенциал связан с активностью катиона в растворе. Уравнение Нернста для них имеет вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}|\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{Z+}}}{a_{\text{Me}}},$$

при 298 К с учетом того, что $a_{\text{Me}}=1$, получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{Z+}}.$$

Электроды серебряный $\text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, медный $\text{CuSO}_4 | \text{Cu}$, цинковый $\text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ являются примерами электродов I рода. Для цинкового электрода потенциалопределяющая реакция: $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$, а уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}, \text{ при } 298 \text{ К } \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

➤ *Амальгамные электроды* состоят из амальгамы металла, находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла, и обозначаются схемой $\text{Me}^{Z+} | \text{Me}(\text{Hg})$. Амальгама представляет собой твердый раствор металла и рту-

ти. Электродный процесс записывается в виде: $\text{Me}^{Z+} + z\bar{e} \rightarrow \text{Me}(\text{Hg})$. Амальгамные электроды обратимы только по катиону, и, согласно уравнению Нернста, их потенциал связан с активностью катиона в растворе и с активностью металла в составе амальгамы. Следует отметить, что $a_{\text{Me}(\text{Hg})} \neq 1$.

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}|\text{Me}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}|\text{Me}(\text{Hg})}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{Z+}}}{a_{\text{Me}(\text{Hg})}} .$$

Примером такого типа электродов служит амальгамный кадмиевый электрод $\text{CdSO}_4 | \text{Cd}(\text{Hg})$, которому соответствует потенциалопределяющая реакция: $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$ и уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} ,$$

$$\text{при } 298 \text{ К } \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} .$$

➤ *Металлоидные электроды* состоят из неметалла, погруженного в раствор соли, содержащей анионы этого неметалла, и обозначаются схемой $\text{A} | \text{A}^{Z-}$. Данный тип электродов обратим только относительно аниона, и их потенциал связан с активностью анионов. Электродный процесс записывается в виде: $\text{A} + z\bar{e} \rightarrow \text{A}^{Z-}$, а уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{A}|\text{A}^{Z-}} = \varphi_{\text{A}|\text{A}^{Z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{A}}}{a_{\text{A}^{Z-}}} ,$$

при 298 К с учетом того, что $a_{\text{A}}=1$, получим:

$$\varphi_{\text{A}|\text{A}^{Z-}} = \varphi_{\text{A}|\text{A}^{Z-}}^0 - \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{A}^{Z-}} .$$

Селеновый $\text{Se} | \text{Se}^{2-}$ и йодный $\text{I}_{2\text{кр}} | \text{I}^-$ электроды относятся к металлоидным электродам I рода. Для йодного электрода потенциалопределяющая реакция: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, а уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-} = \varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{I}^-}^2, \text{ при } 298 \text{ К } \varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-} = \varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-}^0 - \frac{0,059}{2} \ln a_{\text{I}^-} .$$

➤ *Газовые электроды* также относятся к электродам первого рода. Они представляют собой инертный (не участвующий в реакции) металл, погружен-

ный в раствор, через который пропускается (барботируется) газ. В состав раствора входит электролит, содержащий ионы, которые участвуют в потенциалопределяющей реакции. Устройству газового электрода соответствует схема **инертный металл, газ | раствор**. В качестве инертного металла чаще всего выступает платина, электролитически покрытая платиновой чернью (платинированная платина), обеспечивающей увеличение рабочей поверхности электрода, на которой адсорбируется газ. Конкретный газовый электрод в зависимости от природы газа и электролита обратим или только по аниону, или только по катиону, и его потенциал определяется давлением газа и активностью ионов в растворе.

Типичным представителем газовых электродов является *водородный электрод*, стандартный потенциал которого, как отмечено ранее, принят равным нулю. Поскольку $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$ при любой температуре, при активности ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/кг и относительном давлении водорода $\tilde{P}_{\text{H}_2} = 1$ (т.е. $P_{\text{H}_2} = 1$ атм = 101,3 кПа) водородный электрод играет важную роль в электрохимии.

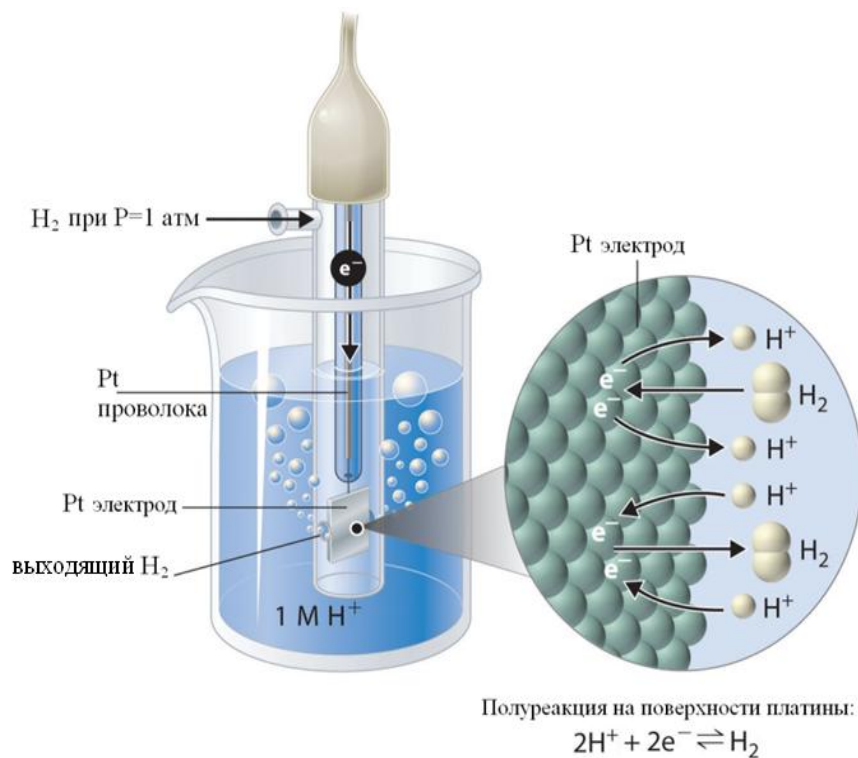


Рис. 3.8. Стандартный водородный электрод

Устройство водородного электрода показано на рис. 3.8. Он представляет

собой платинированную платину, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода, через который барботируется водород. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом.

В кислой среде схематически электрод изображают следующим образом:



На электроде протекает следующая потенциалоопределяющая реакция: $2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ или $\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$. Потенциал водородного электрода зависит от величины a_{H^+} и \tilde{P}_{H_2} , и уравнение Нернста записывается в виде:

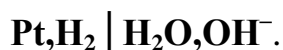
$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \underbrace{\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0}_{=0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{P}_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{P}_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

После преобразования выражения можно получить связь потенциала водородного электрода с рН раствора ($\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$) при $T=298 \text{ K}$.

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{P}_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} + 0,059 \lg \frac{1}{\tilde{P}_{\text{H}_2}^{1/2}} = -0,059 \text{pH} - \frac{0,059}{2} \lg \tilde{P}_{\text{H}_2},$$

Если $\tilde{P}_{\text{H}_2} = 1$, то $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}$.

При пропускании водорода через щелочную среду на электроде протекает потенциалоопределяющая реакция, $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, при этом схема газового электрода записывается следующим образом:



Потенциал электрода также зависит от величины рН и описывается выражением:

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\tilde{P}_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}^2}.$$

Стандартный потенциал данного электрода $\varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-}^0 = -0,836 \text{ В}$. С учетом ионного произведения воды $K_{\text{W}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$, а также того, что $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, получим:

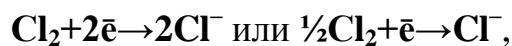
$$\varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\tilde{P}_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \right) = \varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \tilde{P}_{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{W}}}{a_{\text{H}^+}},$$

При $\tilde{P}_{\text{H}_2} = 1$ и температуре 298 К потенциал данного электрода связан с величиной рН уравнением:

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{H}_2|\text{OH}^-}^0 - 0,059 \lg K_w - 0,059 \lg \text{pH} .$$

Кислородный электрод по устройству аналогичен водородному. В кислой среде схема электрода записывается в виде $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2, \text{Pt}$, а в щелочной – $\text{Pt}, \text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$. В электродной реакции принимает участие адсорбированный на платине кислород, находящийся в равновесии с газообразным кислородом.

Хлорный электрод также относится к газовым. Его устройству соответствует схема $\text{Pt}, \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$. Потенциалоопределяющую реакцию и уравнение Нернста для потенциала можно записать в виде:



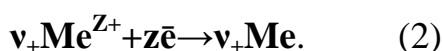
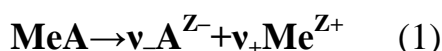
$$\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\tilde{P}_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} .$$

ЛЕКЦИЯ 4

3.6.2. Электроды второго рода

Электрод второго рода – это металл, покрытый труднорастворимым соединением этого металла (солью, оксидом, гидроксидом), который погружен в раствор, содержащий анионы, входящие в состав труднорастворимого соединения. Устройство данного типа электродов схематично в общем виде представляется как $A^{Z-}|MeA, Me$.

Особенностью электродов второго рода является то, что в потенциало-пределяющей реакции принимают участие как катионы, так и анионы. В реакции восстановления участвуют катионы металла, возникающие при диссоциации труднорастворимого соединения, которая протекает также с образованием анионов:



В итоге получим суммарное уравнение электрохимического процесса:



В соответствии с уравнениями 2 и 3 можно заключить, что электроды II рода обратимы как относительно катиона, так и аниона.

Обычно электроды II рода рассматриваются как обратимые по аниону, тогда выражение для электродного потенциала может быть записано в виде:

$$\varphi_{A^{Z-}|MeA, Me}^{ан} = \varphi_{A^{Z-}|MeA, Me}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{Z-}}^{v_-}. \quad (3.11)$$

Но электрод второго рода можно рассматривать и как электрод, обратимый относительно катиона, следовательно:

$$\varphi_{A^{Z-}|MeA, Me}^{кат} = \varphi_{Me^{Z+}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{Z+}}^{v_+}.$$

При этом активность ионов металла в растворе определяется растворимостью труднорастворимого соединения, т.е. величиной его *произведения растворимости* $PP = a_{Me^{Z+}}^{v_+} a_{A^{Z-}}^{v_-}$. Тогда с учетом $a_{Me^{Z+}}^{v_+} = \frac{PP}{a_{A^{Z-}}^{v_-}}$ уравнение для по-

тенциала можно представить следующим образом:

$$\varphi_{A^{Z-}|MeA,Me}^{кат} = \varphi_{Me^{Z+}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{ПП}{a_{A^{Z-}}^{v-}} = \varphi_{Me^{Z+}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln ПП - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{Z-}}^{v-}. \quad (3.12)$$

Поскольку $\varphi_{A^{Z-}|MeA,Me}^{ан} = \varphi_{A^{Z-}|MeA,Me}^{кат}$, то, сопоставляя выражения (3.11) и (3.12), можно сделать вывод, что

$$\varphi_{A^{Z-}|MeA,Me}^0 = \varphi_{Me^{Z+}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln ПП.$$

Таким образом, при условии вхождения в состав электродов одного и того же металла стандартный потенциал электрода второго рода может быть выражен через стандартный потенциал электрода первого рода.

Электродами второго рода являются например:

гидроксидникелевый электрод – $KOH | Ni(OH)_2, Ni$,

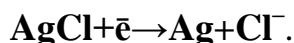
сульфидкадмиевый электрод – $K_2S | CdS, Cd$,

йодидсеребряный электрод – $KI | AgI, Ag$.

Данный тип электродов используется в качестве *электродов сравнения* для определения потенциалов исследуемых электродов, поскольку их потенциал зависит только от температуры и устойчив во времени.

Примером электрода второго рода является *хлорсеребряный электрод* $KCl | AgCl, Ag$. Электрод, схема которого приведена на рис.3.9, а, представляет собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещённую в раствор хлорида калия.

Хлорсеребряный электрод обратим относительно анионов хлора в соответствии с потенциалопределяющей реакцией:



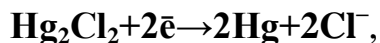
Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора, данная зависимость имеет следующий вид:

$$\varphi_{Cl^-|AgCl,Ag} = \varphi_{Cl^-|AgCl,Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

Хлорсеребряный электрод применим для работы при повышенных тем-

пературах как в водных, так и во многих неводных средах.

Электродом сравнения является также *каломельный электрод* II рода – $\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. Название электрода происходит от труднорастворимого соединения Hg_2Cl_2 – каломель. Потенциалоопределяющая реакция на электроде и выражение для потенциала приведены далее.



$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

В лабораторной практике используются электроды II рода промышленного производства, устройство которых представлено на рис. 3.9.

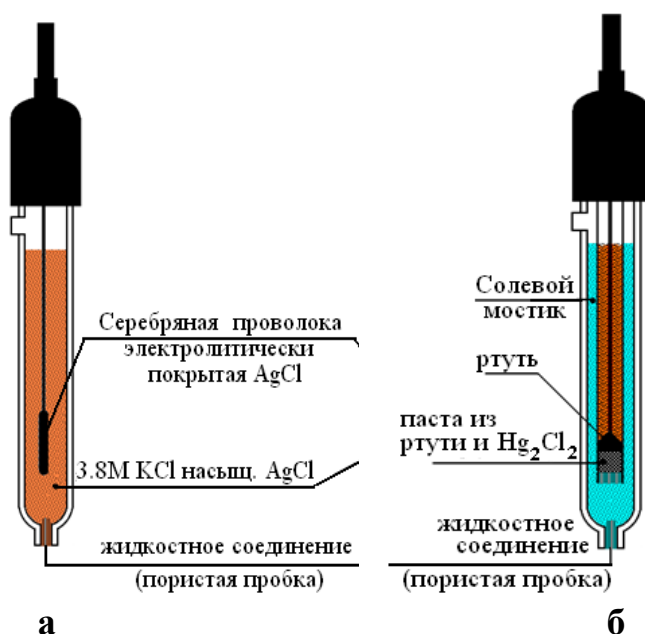


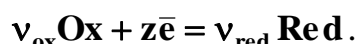
Рис. 3.9. Устройство хлорсеребряного (а) и каломельного (б) электродов, применяемых в лабораторной практике

3.6.3. Окислительно-восстановительные электроды

Окислительно-восстановительным или *редокс-электродом* называется электрохимическая система, состоящая из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего окисленную (**Ox**) и восстановленную (**Red**) форму вещества. Устройство электрода может быть представлено схемой $\text{Ox, Red} | \text{Pt}$. В этом случае процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят на поверхности металла (обычно плати-

ны), который в электродном процессе не участвует и является лишь переносчиком электронов. Если подобный электрод с электролитом, содержащим двух- и трехзарядные ионы железа, соединить с другим электродом в гальванический элемент, то в одном случае возможно восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} с участием электронов, полученных через платину от второго электрода. В другом случае возможно окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с передачей электронов платине, с последующим их переходом на второй электрод.

Электродный процесс в общем виде можно записать:



Зависимость потенциала редокс-электрода от активностей окисленной и восстановленной форм вещества представляется уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox,Red}} = \varphi_{\text{Ox,Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}}.$$

Для электрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ с электродным процессом $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ уравнение Нернста имеет вид:

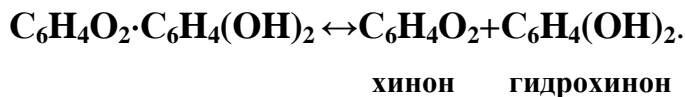
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

В случае более сложных систем в выражении потенциала необходимо учитывать активности всех участвующих в реакции веществ. Например, для потенциалопределяющей реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, схематично электрод можно обозначить как $\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} | \text{Pt}$, а уравнение Нернста с учетом того, что $a(\text{H}_2\text{O})=1$, запишется:

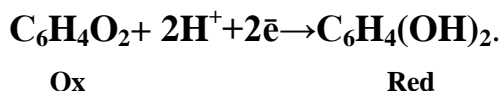
$$\varphi_{\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{14} a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

К окислительно-восстановительным относится также хингидронный электрод, который состоит из гладкой платины, погруженной в насыщенный раствор хингидрона (хг) в присутствии ионов водорода ($\text{хг}, \text{H}^+ | \text{Pt}$). Хингидрон представляет собой эквимолекулярное соединение хинона (х) и гидрохинона (гх) – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. В кислой, нейтральной и слабощелочной среде хин-

гидрон распадается с образованием окисленной и восстановленной форм:



С учетом всех веществ, находящихся в растворе, схема хингидронного электрода имеет вид: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+ | \text{Pt}$, и на нем протекает следующая потенциалоопределяющая реакция:



Тогда величина потенциала определяется по уравнению:

$$\varphi_{\text{хг, H}^+} = \varphi_{\text{хг, H}^+}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}.$$

В кислой и слабощелочной среде активности хинона и гидрохинона близки ($a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \approx a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$), поэтому эти величины в выражении можно сократить. Очевидно, что поскольку в окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы водорода, то потенциал электрода будет зависеть от рН раствора, и при 298 К имеем:

$$\varphi_{\text{хг, H}^+} = \varphi_{\text{хг, H}^+}^0 - 0,059\text{pH}.$$

3.6.4. Ионообменные электроды

Ионообменные (*ионоселективные*) электроды состоят из ионита и раствора, между которыми осуществляются ионообменные процессы.

Важнейшим среди ионообменных электродов, используемых для измерения рН растворов, является *стеклянный электрод*, внешний вид которого приведен на рис. 3.10. Он представляет собой тонкую мембрану из стекла (ионита) с повышенным содержанием щелочных составляющих – соединений натрия и лития. Внутри электрода находится раствор соляной кислоты, в который погружена серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра. Схему стеклянного электрода можно представить следующим образом:

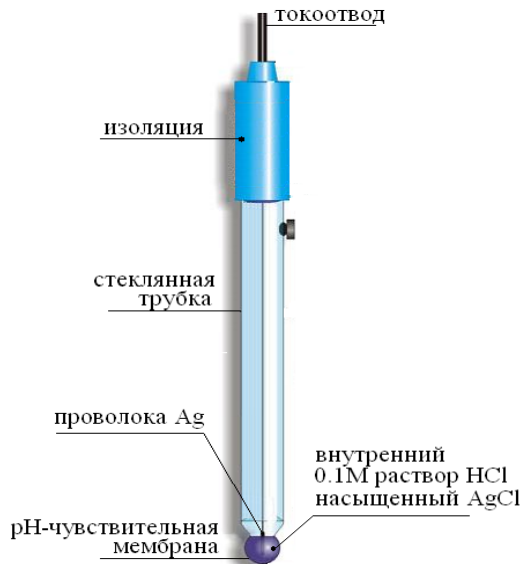
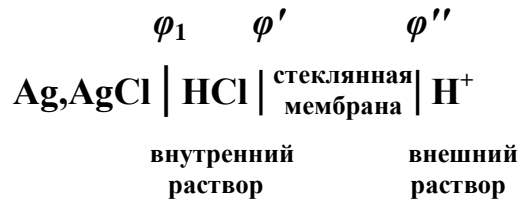


Рис. 3.10. Внешний вид лабораторного стеклянного электрода

При измерении рН исследуемого раствора с обеих сторон от мембраны находятся жидкости с различным содержанием ионов водорода. Потенциало-пределяющий процесс на границе раздела **раствор | стекло** заключается в обмене между ионами натрия стекла мембраны и ионами водорода из раствора:



Константа равновесия ионного обмена будет равна

$$K_{\text{об}} = \frac{\bar{a}_{\text{Na}^+} \bar{a}_{\text{H}_{\text{ст}}^+}}{\bar{a}_{\text{Na}_{\text{ст}}^+} \bar{a}_{\text{H}^+}} .$$

С учетом $K=1/K_{\text{об}}$ потенциал каждой из двух границ **раствор | стекло** определяется выражением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+}) .$$

Таким образом, потенциал стеклянного электрода зависит от рН. В кислых и слабощелочных растворах при рН до 10÷12 выполняется условие, что $a_{\text{H}^+} \gg K a_{\text{Na}^+}$, поэтому можно записать уравнение:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 - m \text{pH} .$$

Численно значение m теоретически должно быть равно $2,3RT/F$, но на практике оно часто получается несколько меньше.

Величина $\varphi_{\text{ст}}^0$ зависит от сорта стекла, особенностей внутреннего электрода, от температуры и определяется алгебраической суммой потенциалов φ_1 ,

φ' и φ'' :

$$\varphi_{\text{ст}}^0 = \varphi_1 + (\varphi' - \varphi'').$$

Разность $\varphi' - \varphi''$ называется *потенциалом асимметрии* стеклянного электрода. При равенстве активностей ионов водорода во внутреннем и внешнем растворе потенциалы φ' и φ'' должны быть одинаковы. Однако в связи с различием свойств внутренней и внешней поверхности стеклянной мембраны, обусловленным механической и термической обработкой при приготовлении электрода, потенциал асимметрии отличен от нуля и является его индивидуальной характеристикой.

В сильнощелочных растворах при pH более 10, для которых $a_{\text{H}^+} \ll K a_{\text{Na}^+}$, с учетом $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{OH}^-}$ и $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w$ выражение примет вид:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}1}^0 + m \text{pH},$$

где $\varphi_{\text{ст}1}^0 = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(K K_w)$.

3.7. Типы гальванических элементов и их практическое применение

3.7.1. Классификация гальванических элементов

В соответствии с особенностями устройства и электродных реакций гальванические элементы классифицируются по нескольким типам.

По характеру процессов, протекающих на электродах, при изменении направления тока различают *обратимые* и *необратимые* гальванические элементы. В разделе 3.1 подробно рассмотрены их особенности.

По наличию или отсутствию диффузионного потенциала электрохимические цепи делятся на *элементы без переноса* и *с переносом ионов*.

По характеру окислительно-восстановительного процесса и реакций на электродах гальванические элементы делятся на *химические* и *концентрационные цепи*.

Элементы без переноса ионов

К ним относятся электрохимические цепи, в которых отсутствует непо-

средственный контакт между растворами электролитов, вследствие чего диффузионный потенциал снижается практически до нуля. Это цепи с одним электролитом, а также элементы с двумя электролитами с солевым (электролитическим) мостиком.

Например, электрохимическая цепь с одним электролитом:

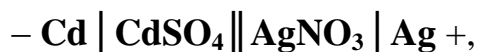


Солевой мостик (см. раздел 3.3.1) представляет собой концентрированный (обычно насыщенный) раствор хорошо растворимой соли, у которой скорости движения катиона и аниона и их молярные электрические проводимости приблизительно равны (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3).

Простейшей электрохимической цепью с солевым мостиком без переноса ионов является *гальванический элемент Даниэля-Якоби*, схема которого представляется в виде:

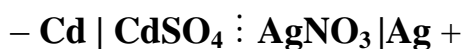


В качестве примеров схемы подобных гальванических элементов приведены ниже:



Элементы с переносом ионов

К таким гальваническим элементам относят те, в которых осуществляется непосредственный контакт растворов электролитов и происходит перенос ионов на границе раздела раствор | раствор. При этом растворы могут отличаться концентрацией одного и того же электролита или содержать различные электролиты. Например:

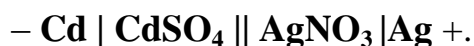


В этом случае ввиду различия в скоростях переноса катионов и анионов

через границу соприкосновения растворов в цепи возникает *диффузионный потенциал* (см. раздел 3.3.1).

Химические гальванические элементы

Химические элементы состоят из электродов, потенциалопределяющие реакции на которых различны. К ним относятся элемент Даниэля-Якоби и гальванические элементы с водородным электродом, схемы которых представлены на рис. 3.1 и рис. 3.8. В качестве примера можно также привести следующую цепь:

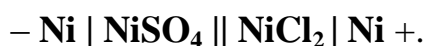


ЭДС для таких цепей определяется по уравнениям (3.4) или (3.8).

Концентрационные цепи

Концентрационные цепи состоят из электродов, на которых протекают одинаковые по природе потенциалопределяющие реакции, но в противоположных направлениях. По этой причине стандартные потенциалы электродов в цепи будут одинаковы, и стандартная ЭДС будет равна нулю, $E^0=0$.

В состав таких цепей могут входить одинаковые электроды с различной активностью ионов в растворах электролитов. Например:

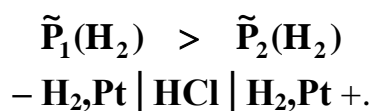


$$a_1(\text{Ni}^{2+}) < a_2(\text{Ni}^{2+})$$

Электрод с меньшей активностью ионов никеля в растворе будет иметь меньший потенциал и выступать в качестве отрицательного электрода, металл на нем будет растворяться. Положительным будет электрод с большей активностью ионов и большим потенциалом, и на нем будет протекать процесс восстановления металла. Уравнение для ЭДС такой цепи запишется в виде:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1(\text{Ni}^{2+})}{a_2(\text{Ni}^{2+})}.$$

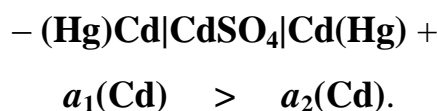
Подобные элементы также могут содержать один раствор электролита, но на электродах при этом могут отличаться, например, давление газов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе,



Электрод с меньшим давлением водорода будет иметь больший потенциал и выступать в качестве положительного электрода, ионы водорода на нем будут восстанавливаться. Отрицательным будет электрод с большим давлением и меньшим потенциалом, и на нем будет протекать процесс окисления водорода до ионов. ЭДС можно рассчитать по формуле:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\tilde{P}_1(\text{H}_2)}{\tilde{P}_2(\text{H}_2)}.$$

Аналогично для концентрационного элемента, состоящего из амальгамных электродов с одним электролитом, отличающихся активностями металла в составе амальгамы:



$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1(\text{Cd})}{a_2(\text{Cd})}.$$

3.7.2. Практическое применение электрохимических систем.

Потенциометрия

Потенциометрия – важный метод исследования и анализа, в основе которого лежат термодинамические соотношения между ЭДС электрохимических систем или электродными потенциалами, с одной стороны, и физико-химическими параметрами растворов и химических реакций – с другой. Потенциометрия используется для решения следующих задач¹:

- определение стандартных потенциалов электродов и констант равновесия электродных реакций;
- определение средних ионных коэффициентов активности электролитов в растворах;

¹Более подробно применение потенциометрии рассматривается в лабораторном практикуме курса см.: Практикум по физической химии / под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева - М.: Химия, 1986.

- определение термодинамических характеристик химических реакций:
 - теплового эффекта окислительно-восстановительной реакции $\Delta_r H$;
 - изменения энергии Гиббса $\Delta_r G$ и энергии Гельмгольца $\Delta_r A$;
 - изменения энтропии $\Delta_r S$;
- расчет стандартной энергии Гиббса образования иона в растворе по стандартному электродному потенциалу соответствующего металла;
- определение pH растворов.

В технологической практике часто применяется потенциометрический метод определения pH растворов. Для этого собирается электрохимическая цепь из *индикаторного электрода* и электрода сравнения.

Водородный показатель – отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе: $pH = -\lg a_{H^+}$.

В качестве электродов сравнения при работе с водными растворами могут использоваться хлорсеребряный, каломельный и ряд др. электродов II рода. Их потенциалы устойчивы во времени, хорошо воспроизводятся и зависят только от температуры и активности ионов, относительно которых обратим электрод.

Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации, т.е. активности, иона водорода H^+ в растворе. То есть при определении pH индикаторными могут служить водородный, хингидронный, стеклянный электроды.

- Определение pH в кислых средах с *водородным электродом* производят с помощью электрода сравнения, к примеру, хлорсеребряного.



Очевидно, что ЭДС цепи и pH раствора при 298 К можно рассчитать по соотношениям:

$$E = \varphi_{Cl^- | AgCl, Ag} - \varphi_{H^+ | H_2} = \varphi_{Cl^- | AgCl, Ag} + 0,059pH \text{ и}$$

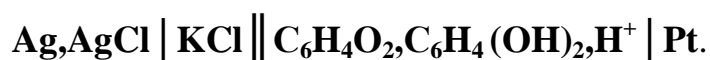
$$pH = \frac{E - \varphi_{Cl^- | AgCl, Ag}}{0,059}.$$

К достоинствам водородного электрода при определении pH можно отне-

сти его конструкционную простоту и отсутствие необходимости предварительной калибровки электрода по серии стандартных растворов.

Среди недостатков водородного электрода в качестве индикаторного можно отметить достаточно медленное установление равновесия на электроде, узкую область измерения $\text{pH} \leq 7$, необходимость использования высокочистого водорода, примеси в котором могут оказать отрицательное воздействие на результат измерений. Кроме того, присутствие посторонних окислителей или восстановителей в растворе также искажают результаты измерений.

➤ Для определения pH с *хингидронным (хг) электродом* собирают цепь:



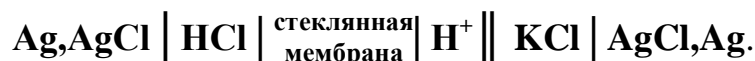
ЭДС цепи и pH раствора при 298 К можно рассчитать по соотношениям:

$$E = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl,Ag}} = \varphi_{\text{хг}}^0 - 0,059\text{pH} - \varphi_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl,Ag}}$$
 и

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl,Ag}} - E}{0,059}.$$

Преимуществом хингидронного электрода можно считать простоту его устройства и обращения с ним, быстроту установления равновесия на электроде и возможность проведения измерений в присутствии сульфидов и арсенидов. Главными недостатками хингидронного электрода являются неточность измерений в присутствии окислителей и восстановителей и ограниченная область измерения $\text{pH} \leq 8$.

➤ Определение pH со *стеклянным электродом* проводится с помощью электрохимической цепи:



ЭДС этой электрохимической цепи будет определяться соотношением:

$$E = \varphi_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl,Ag}} - \varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl,Ag}} - \varphi_{\text{ст}}^0 + m \text{pH}.$$

Вследствие большого сопротивления стеклянного электрода для определения водородного показателя с его помощью используются специальные при-

боры – рН-метры или иономеры. Перед проведением измерений стеклянный электрод калибруют по буферным растворам с различными значениями рН. Калибровка заключается в установлении зависимости E цепи от рН. В современных приборах контрольные значения рН для буферных растворов вводятся в память устройства, и далее процедура установления рН исследуемого раствора проводится автоматически.

Стеклянный электрод прост в эксплуатации, используется в широком диапазоне рН=1÷14, его потенциал быстро устанавливается. К основному недостатку электрода можно отнести хрупкость стеклянной мембраны.

Вопросы для самоподготовки по разделу

«Электродный потенциал. Классификация электродов.

Типы гальванических элементов и их практическое применение»

1. Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов. Уравнение Нернста для электродов.
2. Что принято считать условным электродным потенциалом?
3. От каких факторов зависит величина стандартного электродного потенциала?
4. Электроды первого рода: металлические, металлоидные, амальгамные, газовые. Уравнение Нернста для электродов I рода.
5. Как зависит потенциал электродов I рода от активности электролитов?
6. Особенности устройства газовых электродов. Как зависит их потенциал от давления газа?
7. Стандартный потенциал какого электрода принят равным нулю? Приведите схему электрода и электродный процесс. Какое практическое применение он находит? К какому типу относится?
8. Рассчитайте потенциал электрода $H^+ | H_2, Pt$ в растворе с $P(H_2) = 10$ атм и с $pH = 4$. Запишите электродный процесс. Определите тип электрода.
9. Электроды второго рода. Уравнение Нернста для электродов II рода. Электроды сравнения. Их практическое применение.

10. Что представляют собой окислительно-восстановительные электроды? Как рассчитать их потенциал? Приведите примеры. Хингидронный электрод.
11. Напишите потенциалопределяющую реакцию и запишите уравнение для расчета потенциала электрода $V^{3+}, V^{2+} | Pt$. К какому типу электродов он относится?
12. Типы электрохимических цепей (гальванических элементов). Элементы без переноса и с переносом ионов. Концентрационные цепи.
13. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип этих элементов.
14. Какие гальванические элементы называют химическими?
15. При каких условиях возможна работа цепи $Cu(Hg) | Cu(NO_3)_2 | Cu(Hg)$? Укажите тип и полярность электродов, а также тип элемента. Запишите реакции на электродах. Как рассчитать ЭДС данной цепи?
16. Индикаторные электроды для определения pH растворов. Укажите их достоинства и недостатки. Укажите их тип.
17. Опишите устройство стеклянного электрода и цель его применения. Приведите схему гальванического элемента, необходимого для проведения измерений.
18. Примеры электрохимических цепей для определения pH с помощью водородного, хингидронного и стеклянного электродов.

ЛЕКЦИЯ 5

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

4.1. Формальная кинетика

Законы химической термодинамики позволяют установить направление и глубину протекания химического процесса при данных условиях, а также его тепловой эффект. Однако для осуществления химического процесса в промышленности этого недостаточно, т.к. возможность протекания реакции определяется еще одним критерием – фактором времени. Существует немало термодинамически возможных процессов, которые не могут быть реализованы на практике из-за их ничтожно малой скорости. Кроме того, многие процессы протекают через несколько стадий с образованием ряда промежуточных и конечных продуктов. Следовательно, для подбора оптимальных условий и разработки технологического процесса необходимо знать, от каких факторов и каким образом зависит время протекания реакции, т.е. ее скорость, а также выход того или иного продукта.

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий закономерности протекания физико-химических процессов во времени. Цель кинетических исследований заключается в следующем:

- изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды, электромагнитного излучения, катализатора и других факторов;
- установить стехиометрический механизм химической реакции, т.е. определить число элементарных стадий сложного процесса и установить природу образующихся при этом промежуточных и конечных продуктов;
- выяснить взаимосвязь строения реагирующих молекул со скоростью реакции и объяснить причины ее зависимости от перечисленных выше факторов.

В кинетических исследованиях решаются две основные задачи.

- *Прямая кинетическая задача* заключается в расчете скорости реакции и текущих концентраций реагентов по известному кинетическому уравнению.

Такая задача обычно решается в технологических исследованиях, имеющих цель определить оптимальные условия проведения процесса, то есть достигнуть максимальной производительности за минимальный промежуток времени.

➤ *Обратная кинетическая задача* ставится и решается в кинетических исследованиях. Она состоит в разработке кинетической модели реакции на базе ее стехиометрического механизма и зависимости концентрации от времени для исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов.

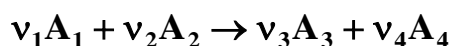
4.1.1. Скорость химической реакции

Дадим определение основному понятию химической кинетики – скорости химической реакции.

Скорость химической реакции (r) – число однотипных элементарных актов химического превращения, совершающихся в единицу времени в единице объема реакционного пространства (для гомогенных реакций) или на единице площади реакционной поверхности (для гетерогенных реакций).

Элементарной реакцией (стадией) называют совокупность большого числа элементарных актов химического взаимодействия, которые протекают с преодолением одного энергетического барьера путем прямого превращения молекул исходных реагентов в молекулы конечных продуктов реакции.

Выше приведено наиболее строгое определение понятия «скорость химической реакции». Непосредственно определить число элементарных актов невозможно, поэтому скорость химической реакции выражают через число пробогов ξ , совершаемых в единицу времени в единице объема реакционного пространства или на единице площади реакционной поверхности. Например, для условной реакции:



$$r = \frac{d\xi}{V d\tau}.$$

Величина $d\xi$ может быть выражена через изменение количества любого вещества:

$$d\xi = -\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4}. \quad (4.1)$$

В закрытой системе при постоянном объеме изменение количества вещества во времени происходит только за счет протекания в ней химической реакции. Поэтому, учитывая, что правая часть выражения (4.1) не зависит от выбора реагента, скорость гомогенной реакции можно определить как количество вещества, расходующегося или образующегося в единицу времени в единице объема реакционного пространства или на единице поверхности реакционного пространства.

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{V d\tau}. \quad (4.2)$$

Поскольку скорость – величина положительная, то для конечных продуктов реакции в формуле (4.2) будет «+», а для исходных веществ, расходующихся в реакции, соответственно «-».

Если реакция гетерогенная и протекает на поверхности площадью S , то величине скорости будет отвечать выражение:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{S d\tau}.$$

Очевидно, что в закрытой системе, т.е. при постоянном объеме,

$$\frac{dn_i}{V} = dC_i,$$

и выражение для скорости реакции принимает вид:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (4.3)$$

Скорость, определяемая как производная концентрации по времени – истинная или мгновенная скорость в данный момент времени. Таким образом, при $V = \text{const}$, скорость гомогенной химической реакции можно рассматривать как изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Скорость реакции не зависит от того, через концентрацию какого вещества она выражена, т.е.

$$r = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_1}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_2}{d\tau} = \frac{1}{\nu_3} \frac{dC_3}{d\tau} = \frac{1}{\nu_4} \frac{dC_4}{d\tau}.$$

Кроме величины скорости процесса, описываемой уравнением (4.3), на практике используют понятие *скорость процесса по реагенту* – r_i .

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}.$$

Связь величин r и r_i отражает выражение:

$$r = \frac{1}{\nu_1} r_1 = \frac{1}{\nu_2} r_2 = \frac{1}{\nu_3} r_3 = \frac{1}{\nu_4} r_4.$$

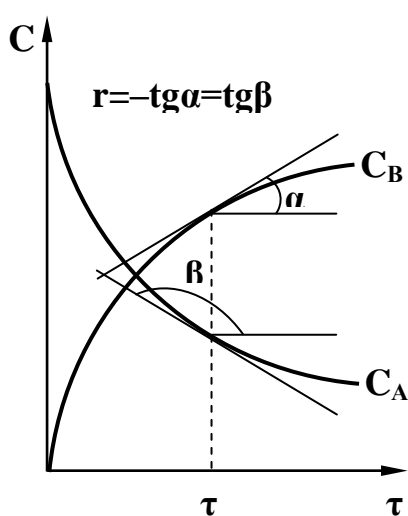


Рис. 4.1. Кинетические кривые для мономолекулярной реакции типа $A \rightarrow B$

График зависимости концентрации реагентов или продуктов от времени называют *кинетической кривой* (рис. 4.1). На рис. 4.1 показан пример определения истинной скорости по исходному реагенту и конечному продукту в мономолекулярной реакции.

На практике часто применяется *средняя скорость реакции*, которую легко рассчитать по экспериментальной зависимости $C=f(\tau)$ по изменению

концентрации $\Delta C = C_2 - C_1$ за интервал времени $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ (символ «1» относится к предыдущему моменту времени, «2» – к последующему).

$$r = -\frac{1}{\nu_1} \frac{\Delta C_1}{\Delta \tau} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{\Delta C_2}{\Delta \tau} = \frac{1}{\nu_3} \frac{\Delta C_3}{\Delta \tau} = \frac{1}{\nu_4} \frac{\Delta C_4}{\Delta \tau}.$$

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: времени процесса, концентрации реагентов и их природы, температуры, природы растворителя, рН, наличия катализатора и т.д. Очевидно, что для большинства реакций скорость в течение времени уменьшается. В общем случае с уменьшением концентрации реагирующих веществ скорость химической реакции снижается.

Одной из важных кинетических характеристик реакции является *период*

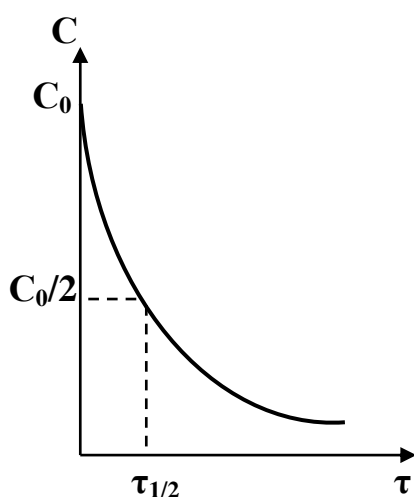


Рис. 4.2. Определение периода полураспада по экспериментальным данным

полупревращения (полураспада) $\tau_{1/2}$ – время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается в два раза от начальной, т.е. $C = \frac{1}{2}C_0$. На рис. 4.2 показано, как определяется величина $\tau_{1/2}$ по экспериментальной зависимости $C=f(\tau)$.

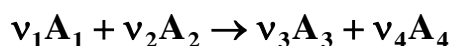
Раздел химической кинетики, посвященный изучению зависимости скорости реакции от концентрации

реагирующих веществ без рассмотрения ее стехиометрического механизма, называют *формальной кинетикой*. Исследование *стехиометрического механизма* предполагает определение числа *элементарных стадий*, через которые протекает сложный процесс, а также число и природу образующихся при этом промежуточных и конечных продуктов.

4.1.2. Кинетический закон действующих масс.

Молекулярность и порядок реакции

Химическая кинетика базируется на *кинетическом законе действующих масс* – основном постулате формальной кинетики, сформулированном в 1867 г. шведскими физико-химиками К. Гульдбергом и П. Вааге. Закон формулируется следующим образом: в любой момент времени скорость *элементарной* химической реакции пропорциональна произведению концентраций (C_i) или давлений (P_i) реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (ν_i). Для элементарной химической реакции:



уравнение закона действующих масс запишется в виде:

$$r = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} . \quad (4.4)$$

К примеру, для элементарной реакции типа $A+2B \rightarrow \text{Продукты}$ *кинетическое уравнение* следует записать:

$$r = kC_A^1 C_B^2 = kC_A C_B^2.$$

Коэффициент пропорциональности **k** – *константа скорости химической реакции*. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных единице, т.е.

$$r = k 1^{v_1} 1^{v_2} = k.$$

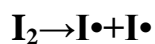
Она зависит от природы реагирующих веществ, наличия *катализатора*, природы и состава среды, температуры, pH и т.п. и не зависит от концентрации реагентов и времени реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации или давления реагирующих веществ определяется экспериментально на основании зависимости $C=f(\tau)$ и называется *кинетическим уравнением* химической реакции. Кинетические уравнения могут записываться в интегральной и дифференциальной форме и более подробно будут рассмотрены далее.

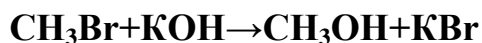
Молекулярность элементарных реакций

В выражении (4.4) сумма стехиометрических коэффициентов исходных веществ (v_1+v_2) характеризует молекулярность химической реакции. *Молекулярность* элементарной реакции это число частиц, участвующих в одном элементарном акте химического взаимодействия. По молекулярности реакции подразделяются на нижеследующие типы:

➤ *мономолекулярные* – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы, например, реакции изомеризации, диссоциации:



➤ *бимолекулярные* – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц:



➤ *тримолекулярные* – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Нужно отметить, реакции с молекулярностью более трёх не существуют.

Порядок химической реакции

Большинство реакций являются сложными, многостадийными процессами, поэтому их стехиометрический механизм не отражается записью брутто уравнения химической реакции, и в общем случае кинетический закон действующих масс следует записывать в виде:

$$r = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2}. \quad (4.5)$$

Поэтому в общем виде закон действующих масс формулируется следующим образом: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций или давлений реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (в уравнении (4.5) соответственно n_1, n_2) есть *частный порядок реакции* по данному реагенту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции $n = n_1 + n_2$ определяет *общий порядок реакции*. Общий порядок химической реакции и порядок по компоненту могут быть найдены только на основании экспериментальных данных. В химической кинетике принято классифицировать реакции по общему порядку реакции. Порядок реакции может быть равен 0, 1, 2 и реже 3 (простые реакции), а также может быть дробной и отрицательной величиной.

Очевидно, что для записи кинетического уравнения, описывающего закономерности протекания процесса во времени, необходимо экспериментально определить порядок и константу скорости реакции.

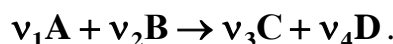
Следует подчеркнуть, что экспериментально определенный порядок реакции может быть не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и не определяет характер протекания процесса во времени. Только в случае элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка совпадают. Тем не менее, никакой чётко определенной взаимосвязи

между понятиями молекулярность и порядок реакции не существует: порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность – механизм реакции.

Нужно отметить, что порядок реакции определяет размерность константы скорости химической реакции $[1/(\text{конц}^{(n-1)} \cdot \text{время})]$, ввиду чего корректно сравнивать друг с другом только константы одного порядка.

4.1.3. Кинетика односторонних химических реакций в закрытых системах

Рассмотрим гомогенную одностороннюю химическую реакцию, протекающую при постоянном объеме:



Запишем *дифференциальное кинетическое уравнение*, например по реагенту **A**:

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_A}{d\tau} = k' C_A^{n_1} C_B^{n_2}.$$

Здесь под **k'** имеется в виду константа скорости, которая соответствует физическому смыслу этой величины. Назовем ее истинной константой скорости. При смешении исходных компонентов в стехиометрических количествах, т.е. при соблюдении условия

$$\frac{C_A}{\nu_1} = \frac{C_B}{\nu_2} \quad \text{или} \quad C_B = \frac{\nu_2}{\nu_1} C_A$$

дифференциальное кинетическое уравнение может быть записано в виде:

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_A}{d\tau} = k' C_A^{n_1} \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} C_A \right)^{n_2}.$$

Проведем преобразования

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k' \nu_1 C_A^{n_1} \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} C_A \right)^{n_2} = k' \nu_1 \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{n_2} C_A^{n_1} C_A^{n_2},$$

обозначив

$$k = k' \nu_1 \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{n_2},$$

и с учетом, что $\mathbf{n}=\mathbf{n}_1+\mathbf{n}_2$, получим дифференциальное кинетическое уравнение n -го порядка в общем виде:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^n.$$

После интегрирования данного выражения получатся уравнения, с помощью которых можно определить порядок реакции и рассчитать константы скорости по экспериментальным данным различными методами.

Далее будут рассмотрены кинетические закономерности протекания простых односторонних или необратимых реакций нулевого, первого, второго и n -го порядка.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка с концентрацией исходного реагента C уравнение закона действующих масс и дифференциальное кинетическое уравнение имеют следующий вид:

$$r = kC^0 = k$$

$$\text{и } -\frac{dC}{d\tau} = k.$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ, например, это характерно для многих гетерогенных реакций, идущих на поверхности раздела фаз.

Разделим переменные и проинтегрируем соотношение:

$$-\int_{C_0}^C dC = \int_0^{\tau} k d\tau,$$

где C_0 , C – концентрации исходного реагента в начальный момент времени и текущий момент времени τ соответственно.

После интегрирования получим

$$-(C - C_0) = k\tau,$$

$$\text{или } C_0 - C = k\tau, \tag{4.6}$$

$$\text{или } x = k\tau, \text{ где } C_0 - C = x.$$

Величина x – изменение концентрации (убыль исходного или прибыль конечного вещества).

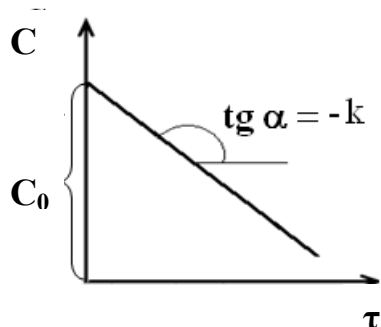


Рис. 4.3. Зависимость концентрации реагирующего вещества от времени для реакций нулевого порядка

Из (4.6) следует, что зависимость $C=f(\tau)$ реакции нулевого порядка является уравнением прямой и константа скорости химической реакции может быть найдена по экспериментальным данным как это показано на рис. 4.3.

Выражение для расчета константы реакции нулевого порядка может быть записано следующим образом:

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau} \quad (4.7)$$

Выразим из (4.7) величину $\tau_{1/2}$ для реакции нулевого порядка:

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

$$\text{и } \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \quad (4.8)$$

Согласно (4.8), время полупревращения для реакций нулевого порядка прямо пропорционально начальной концентрации реагирующего вещества.

Односторонние реакции первого порядка

Для реакций первого порядка с концентрацией исходного реагента C уравнение закона действующих масс и дифференциальное кинетическое уравнение имеют следующий вид:

$$r = kC$$

$$\text{и } -\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

Разделим переменные и проинтегрируем выражение:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^{\tau} k d\tau.$$

После интегрирования получаем:

$$\ln C_0 - \ln C = k\tau. \quad (4.9)$$

После потенцирования приведем кинетическое уравнение в виде:

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (4.10)$$

Из соотношения (4.10) можно сделать вывод, что кинетическая кривая по исходному веществу в реакции первого порядка имеет экспоненциальный вид.

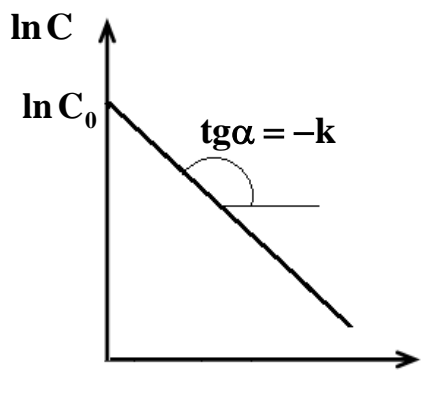


Рис. 4.4. Зависимость логарифма концентраций реагирующего вещества от времени для реакций первого порядка

Построив зависимости $\ln C = f(\tau)$, т.е. в линейных координатах уравнения (4.9), можно рассчитать константу скорости реакции (рис. 4.4) как отрицательный тангенс угла наклона прямой к оси времени.

Изменение концентрации x рассчитывается по соотношению:

$$x = C_0(1 - e^{-k\tau}).$$

Константу скорости реакции первого порядка можно определить по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (4.11)$$

Выразим из (4.11) период полураспада $\tau_{1/2}$ для реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{C_0}{C/2}$$

и $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (4.12)$

Из выражения (4.12) следует, что период полураспада реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

ЛЕКЦИЯ 6

Односторонние реакции второго порядка

Для реакций второго порядка при участии в реакции одного вещества или при взаимодействии двух веществ при равенстве начальных концентраций

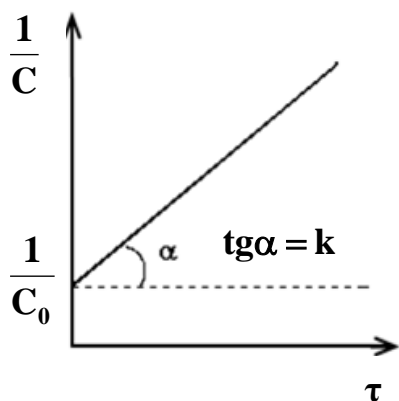


Рис. 4.5. Зависимость обратной концентрации от времени для реакций 2-го порядка

уравнение закона действующих масс и дифференциальное кинетическое уравнение имеют следующий вид:

$$r = kC^2$$

и $-\frac{dC}{d\tau} = kC^2.$

Проинтегрируем данное уравнение.

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^{\tau} k d\tau.$$

Получим: $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau.$ (4.13)

Таким образом, исходя из (4.13), для реакций второго порядка при равных концентрациях реагентов характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени. Константа скорости химической реакции может быть рассчитана по тангенсу угла наклона прямой к оси времени (рис. 4.5), либо аналитически из соотношения (4.14):

$$k = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right]. \quad (4.14)$$

Выразим период полураспада $\tau_{1/2}$ для реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \left[\frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0} \right]$$

и $\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}.$ (4.15)

Уравнение (4.15) свидетельствует, что время полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации реа-

гирующего вещества.

При нестехиометрическом соотношении начальных концентраций реагирующих веществ в реакции общего вида $A+B \rightarrow \text{Продукты}$, т.е. когда $C_{0A} \neq C_{0B}$, уравнение закона действующих масс и дифференциальное кинетическое уравнение имеют следующий вид:

$$r = kC_A C_B$$
$$\text{и } -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A C_B.$$

Интегрирование данного дифференциального уравнения невозможно из-за наличия в нем трех переменных, поэтому используют величину x – изменение (убыль) концентрации веществ А или В к моменту времени τ .

$$C_{0A} - C_A = C_{0B} - C_B = x.$$

Тогда дифференциальное уравнение примет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = (kC_{0A} - x)(C_{0B} - x).$$

После разделения переменных получим:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{0A} - x)(C_{0B} - x)} = \int_0^{\tau} k d\tau.$$

Преобразуем подынтегральное выражение в левой части:

$$\frac{1}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \frac{M}{(C_{0A} - x)} + \frac{N}{(C_{0B} - x)} = \frac{MC_{0B} - Mx + NC_{0A} - Nx}{(C_{0A} - x)(C_{0B} - x)},$$

тогда для числителя можно записать:

$$MC_{0B} + NC_{0A} - x(M + N) = 1.$$

Величина x , как изменение концентрации, в любой момент времени протекания процесса не может быть равна нулю. Если $(M+N)=0$, то:

$$MC_{0B} + NC_{0A} = 1 \text{ и } M = -N.$$

Следовательно, величины M и N соответственно равны:

$$M = -\frac{1}{C_{0A} - C_{0B}}, \quad N = \frac{1}{C_{0A} - C_{0B}}.$$

Представим интеграл в левой части исходного выражения как сумму двух

интегралов, заменив величины M и N полученными выше выражениями:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{0A} - x)(C_{0B} - x)} = \int_0^x \frac{M dx}{C_{0A} - x} + \int_0^x \frac{N dx}{C_{0B} - x} =$$

$$= \int_0^x -\frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \frac{dx}{C_{0A} - x} + \int_0^x \frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \frac{dx}{C_{0B} - x}.$$

Из правой части данного равенства вынесем за скобку обратную разность начальных концентраций веществ А и В и проинтегрируем с учетом того, что перед величиной x стоит знак минус:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{0A} - x)(C_{0B} - x)} = \frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \left[\ln \frac{C_{0A} - x}{C_{0A}} + \ln \frac{C_{0B}}{C_{0B} - x} \right].$$

В итоге, заменив разность логарифмов логарифмом отношения и проинтегрировав правый интеграл в исходном выражении, имеем:

$$\frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \left[\ln \frac{(C_{0A} - x)C_{0B}}{C_{0A}(C_{0B} - x)} \right] = k\tau.$$

С учетом $C_A = (C_{0A} - x)$ и $C_B = (C_{0B} - x)$ получится

$$\ln \frac{C_A}{C_B} = \ln \frac{C_{0A}}{C_{0B}} + k\tau(C_{0A} - C_{0B}). \quad (4.16)$$

Согласно уравнению (4.16), для реакций второго порядка при неравных

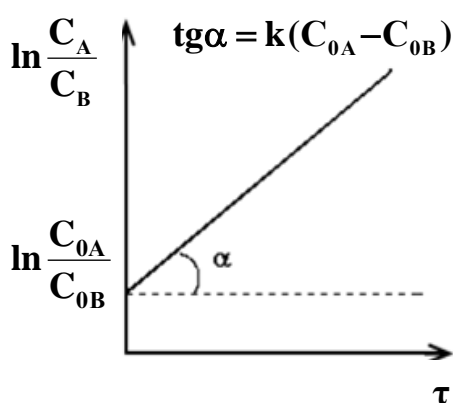


Рис. 4.6. Линейные координаты для реакций 2-го порядка при неравности концентраций реагентов

концентрациях реагентов наблюдается линейная зависимость натурального логарифма отношения концентраций исходных веществ от времени. Константа скорости реакции в этом случае может быть определена на основании тангенса угла наклона прямой к оси времени (рис. 4.6), либо аналитически из соотношения (4.17).

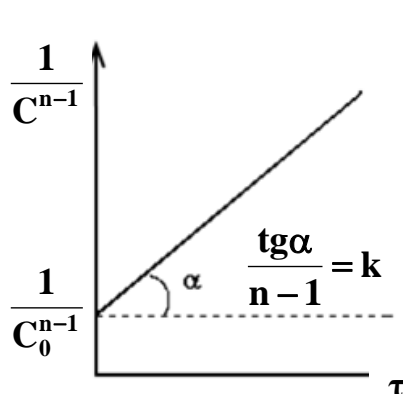
$$k = \frac{1}{\tau(C_{0A} - C_{0B})} \left[\ln \frac{C_A C_{0B}}{C_{0A} C_B} \right]. \quad (4.17)$$

Реакции n-го порядка

Для реакций **n**-го порядка при взаимодействии веществ при стехиометрическом соотношении начальных концентраций уравнение закона действующих масс и дифференциальное кинетическое уравнение имеют следующий вид:

$$r = kC^n \text{ и } -\frac{dC}{d\tau} = kC^n.$$

После разделения переменных и интегрирования



$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = \int_0^{\tau} k d\tau$$

получим:
$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] = k\tau. \quad (4.18)$$

Следовательно, для реакций **n**-го порядка при равных концентрациях реагентов характерна описываемая уравнением (4.18) линейная зависимость от времени обратной концентрации в степени **(n-1)** (рис. 4.7). Константа скорости в этом случае может быть рассчитана графически через тангенс угла наклона прямой или по формуле (4.19):

$$k = \frac{1}{\tau(n-1)} \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right]. \quad (4.19)$$

Время полупревращения для реакций **n**-го порядка обратно пропорционально начальной концентрации реагентов в степени **(n-1)**.

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \cdot \frac{1}{C_0^{n-1}}.$$

4.2. Методы определения порядка реакции

4.2.1. Графический метод

Метод заключается в построении графиков в координатах линейных интегральных уравнений соответствующего порядка. Для различных порядков эти уравнения, приведены в табл. 4.1.

Линейные интегральные уравнения для реакций различных порядков

Порядок реакции	Линейное интегральное уравнение	Определение константы скорости
0	$C_0 - C = k\tau$	$k = -tg\alpha$
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$	$k = -tg\alpha$
2	При стехиометрическом соотношении реагентов	
	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$	$k = tg\alpha$
	При неравенстве начальных концентраций реагентов	
	$\ln \frac{C_A}{C_B} = \ln \frac{C_{0A}}{C_{0B}} + k\tau(C_{0A} - C_{0B})$	$k = \frac{tg\alpha}{(C_{0A} - C_{0B})}$
3	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k\tau$	$k = \frac{tg\alpha}{2}$

Если по опытным данным построить графики в соответствующих координатах, то порядок реакции будет соответствовать тому случаю, когда на графике получится линейная зависимость. Таким образом, если прямолинейным оказался график, построенный в координатах $C = f(\tau)$, то это реакция нулевого порядка, в координатах $\ln C = f(\tau)$ – первого, в координатах $1/C = f(\tau)$ – второго, в координатах $1/C^2 = f(\tau)$ – третьего порядка. Вид прямолинейных зависимостей приведен на рис. 4.3–4.7. Константа графическим методом определяется через тангенс угла наклона прямой по соотношениям, приведенным в табл. 4.1.

4.2.2. Аналитический метод

(метод подбора кинетического уравнения или метод подстановки)

Метод заключается в подстановке экспериментальных значений концентрации исходного вещества в различные моменты времени в интегральное уравнение для константы скорости предполагаемого порядка. Расчет также может вестись через изменение концентрации – x . Необходимые уравнения приведены табл. 4.2. Порядок реакции соответствует тому случаю, когда выполняется условие, что величина константы скорости остаётся постоянной во време-

ни с наименьшей погрешностью, т.е. $k \neq f(\tau)$.

Таблица 4.2

Интегральные кинетические уравнения для расчета константы скорости

Порядок реакции	По зависимости $C=f(\tau)$	По зависимости $x=f(\tau)$
0	$k = \frac{C_0 - C}{\tau}$	$k = \frac{x}{\tau}$
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}$
2	При стехиометрическом соотношении реагентов	
	$k = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right] = \frac{1}{\tau} \left[\frac{C_0 - C}{CC_0} \right]$	$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{(C_0 - x)C_0}$
	При неравенстве начальных концентраций реагентов	
	$k = \frac{1}{\tau(C_{0A} - C_{0B})} \left[\ln \frac{C_A \cdot C_{0B}}{C_{0A} \cdot C_B} \right]$	$k = \frac{1}{\tau(C_{0A} - C_{0B})} \left[\ln \frac{(C_{0A} - x)C_{0B}}{C_{0A}(C_{0B} - x)} \right]$
3	$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right]$	$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(C_0 - x)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right]$

4.2.3. Метод определения порядка реакции по времени достижения заданной степени превращения

Определение порядка реакции по периоду полураспада

В этом случае по экспериментальным данным определяется время достижения степени превращения $\alpha=0,5$, т.е. период полураспада $\tau_{1/2}$ (подробнее см. раздел 4.1.1, рис. 4.1). Метод заключается в сопоставлении значений периода полураспада в нескольких опытах, проведенных при различных начальных концентрациях реагентов. По характеру зависимости $\tau_{1/2}=f(C_0)$ можно сделать вывод о порядке реакции. Из приведённых в табл. 4.3 уравнений следует, что для реакции нулевого порядка время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации C_0 , первого порядка – не зависит от C_0 , второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Интегральные кинетические уравнения для расчета константы скорости

Порядок реакции	Период полураспада (время полупревращения)
0	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2C_0^2 k}$

Метод Оствальда-Нойеса

Суть данного метода заключается в определении τ_α – времени достижения заданной степени превращения реагирующих веществ α .

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{x}{C_0}.$$

Выразим величину τ_α через начальную концентрацию реагирующего вещества с учетом соотношения $C=C_0(1-\alpha)$:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{(n-1)k} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)k} \left(\frac{1}{[C_0(1-\alpha)]^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right),$$

$$\tau_\alpha = \frac{1}{C_0^{n-1}} \frac{1}{(n-1)k} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{1}{C_0^{n-1}} \beta.$$

Обозначим комплекс величин, не зависящих от начальной концентрации, константой β и получим уравнение:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{C_0^{n-1}} \beta.$$

Прологарифмируем последнее выражение:

$$\ln \tau_\alpha = \ln \beta - (n-1) \ln C_0.$$

Полученная зависимость является уравнением прямой, построенной в ко-

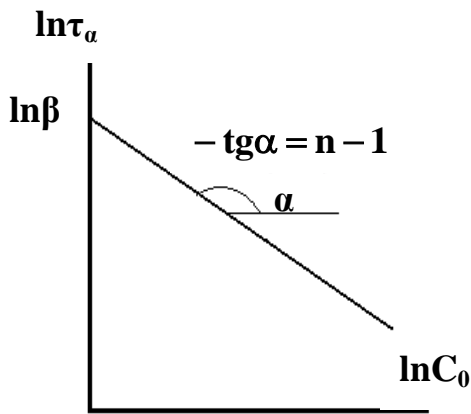


Рис. 4.8. Определение порядка реакции методом Оствальда-Нойеса

ординатах $\ln \tau_{\alpha} = f(\ln C_0)$, и представлена на рис. 4.8. Порядок реакции находится из соотношения: $n=1-\text{tg}\alpha$.

Для аналитического расчета порядка реакции достаточно провести два опыта с различными начальными концентрациями реагирующих веществ – C_{01} и C_{02} . Тогда соотношение времен $\tau_{\alpha 1}$ и $\tau_{\alpha 2}$ запишется в виде:

$$\frac{\tau_{\alpha 1}}{\tau_{\alpha 2}} = \left(\frac{1}{C_{01}^{n-1}} \beta \right) / \left(\frac{1}{C_{02}^{n-1}} \beta \right) \text{ и } \frac{\tau_{\alpha 1}}{\tau_{\alpha 2}} = \frac{C_{02}^{n-1}}{C_{01}^{n-1}} = \left(\frac{C_{02}}{C_{01}} \right)^{n-1}.$$

Откуда после логарифмирования:

$$n = \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha 1}}{\tau_{\alpha 2}}}{\ln \frac{C_{02}}{C_{01}}} + 1.$$

Данный метод применим и при определении дробных порядков реакции. Обычно в качестве величины τ_{α} используют время полупревращения.

4.2.4. Дифференциальный метод Вант-Гоффа

Данный метод основан на использовании экспериментальной зависимости $r=f(C)$ для исходных реагентов. Скорость реакции при данной концентрации может быть определена или как производная концентрации по времени путем аналитического дифференцирования зависимости $C=f(\tau)$, или графически, как показано на рис. 4.1. Для определения порядка реакции также могут быть использованы значения средних скоростей при соответствующих средних концентрациях исходных веществ.

$$r_{\text{cp}} = -\frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} = \frac{C_{\tau 1} - C_{\tau 2}}{\tau_2 - \tau_1} \text{ и } C_{\text{cp}} = \frac{C_{\tau 1} + C_{\tau 2}}{2}.$$

Прологарифмировав кинетическое уравнение для реакции n -го порядка $r = kC^n$, получим уравнение прямой:

$$\ln r = \ln k + n \ln C .$$

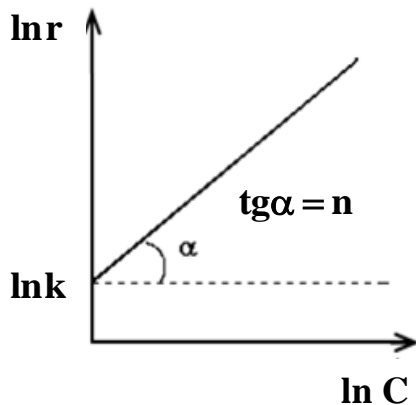


Рис. 4.9. Определение порядка реакции методом Вант-Гоффа

По соответствующей зависимости, представленной на рис. 4.9, порядок определяется как тангенс угла наклона прямой.

Для установления порядка реакции достаточно знать два значения скорости при двух значениях концентрации, которые могут быть рассчитаны или по экспериментальным данным одного опыта,

или по результатам двух разных опытов при различных начальных концентрациях. В этом случае определяют начальные скорости реакции. Тогда можно представить отношение скоростей и результат его логарифмирования:

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n \text{ и } \ln \frac{r_1}{r_2} = n \ln \frac{C_1}{C_2} .$$

Следовательно, порядок реакции можно найти, используя выражение:

$$n = \frac{\ln \frac{r_1}{r_2}}{\ln \frac{C_1}{C_2}} = \frac{\ln r_1 - \ln r_2}{\ln C_1 - \ln C_2} .$$

Следует отметить, что данный метод является универсальным, поскольку позволяет определить как целочисленный, так и дробный и отрицательный порядок реакции. При дробном порядке константа скорости может быть найдена по выражению:

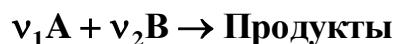
$$k = \frac{r}{C^n} .$$

4.2.5. Метод понижения порядка

(метод избыточных концентраций или изоляции, метод Оствальда)

Это экспериментальный прием для определения частных и общего порядка реакции. Для этого реакцию проводят в условиях, когда концентрация одно-

го из реагентов много меньше концентрации других. Например, для реакции



закон действующих масс запишется в виде:

$$r = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}.$$

В случае многократного превышения концентрации вещества **A**, когда $(C_A) \gg C_B$, ее изменением в ходе реакции можно пренебречь и считать постоянной величиной – $C_A \approx \text{const}$. Тогда кинетическое уравнение примет вид:

$$r = k' C_B^{n_2}, \text{ где } k' = k C_A^{n_1}.$$

Следовательно, непосредственно по экспериментальным данным одним из перечисленных выше методов может быть определен частный порядок реакции по компоненту **B** – n_2 . Аналогичным образом, при избытке в системе вещества **B**, можно определить частный порядок по компоненту **A** – n_1 . Общий порядок находится как сумма частных.

Вопросы для самоподготовки по разделу «Формальная кинетика»

1. Понятие об элементарной стадии химической реакции. Молекулярность реакции.
2. Как называется реакция, протекающая с преодолением одного энергетического барьера? Какое число частиц может участвовать в такой реакции? Как классифицируются такие реакции?
3. Скорость химической реакции. Ее разновидности и методы определения. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
4. Скорость химической реакции при $V = \text{const}$. Скорость реакции по данному реагенту.
5. Сформулируйте кинетический закон действующих масс. Определите физический смысл величин, входящих в уравнение.
6. Понятие «константа скорости химической реакции». Ее размерности. От каких факторов она зависит и не зависит?
7. Как изменяются скорость и константа скорости химической реакции с те-

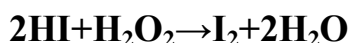
чением времени? Почему?

8. Понятие «порядок химической реакции». Какой может быть величина порядка реакции?
9. Молекулярность и порядок реакции. Могут ли эти величины быть равными? Почему?
10. Запись дифференциальных кинетических уравнений по участникам реакции для элементарной реакции по заданному химическому уравнению. Определение ее порядка.
11. Интегрирование кинетического уравнения 0, 1, 2, 3, n порядка при равенстве концентраций реагентов.
12. Интегрирование кинетического уравнения второго порядка при неравенстве концентраций реагентов.
13. Кинетика односторонних реакций нулевого, первого, второго и n-го порядка. Основные уравнения и их анализ.
14. Вид графиков в линейных координатах нулевого, первого, второго и n-го порядка.
15. Период полураспада, его определение по экспериментальным данным.
16. Как зависит период полураспада от начальной концентрации в реакциях 0, 1, 2, 3 порядка? Докажите.
17. Графический метод определения порядка и константы скорости химической реакции при наличии зависимости $C = f(\tau)$.
18. Графический метод определения порядка и константы скорости химической реакции при наличии зависимости $r = f(C)$.
19. Аналитический метод (метод подстановки) определения порядка и константы скорости химической реакции.
20. Определение порядка и константы скорости химической реакции по методу Вант-Гоффа (графически и аналитически).
21. Определение порядка реакции по методу Оствальда-Нойеса (графически и аналитически).

ЛЕКЦИЯ 7

4.3. Кинетика сложных реакций

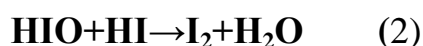
Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию, с образованием промежуточных соединений или нескольких конечных продуктов. Рассмотрим в качестве примера одну из сложных реакций, для которых кинетика и механизм хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка, и её кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$r = kC_{\text{H}_2\text{O}_2}C_{\text{HI}}$$

Исследование механизма реакции показало, что она включает следующие стадии:



Скорость первой стадии много больше скорости второй стадии и общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии, называемой *скорость определяющей* или *лимитирующей*. Закономерности лимитирующей стадии определяют закономерности сложного процесса в целом.

Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики. Если реакция является *сложной*, то экспериментально определенные частные порядки реакции могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами исходных веществ; частные порядки сложной реакции могут быть дробными, либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

В основе описания кинетики сложных реакций помимо закона действующих масс лежит *принцип независимости протекания химических реакций* – каждая из элементарных стадий сложной реакции протекает по тем же законам, с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций при тех же концентрациях

и температуре, и описывается кинетическим законом действующих масс.

Это положение справедливо для реакций, протекающих как в закрытых, так и в открытых системах. Из принципа независимости вытекает важное следствие: если в системе протекает несколько элементарных реакций или стадий одной сложной реакции с участием одного и того же вещества, то изменение концентрации последнего будет определяться алгебраической суммой скоростей каждой стадии, умноженных на стехиометрический коэффициент этого вещества в данной стадии:

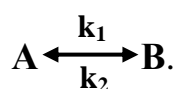
$$-\frac{dc_i}{d\tau} = \sum_i^s \nu_{is} r_s,$$

где s – номер стадии; i – номер вещества, участвующего в s -стадии.

Сложные реакции в зависимости от кинетических особенностей их протекания можно разделить на три основных типа: двусторонние (обратимые), параллельные и последовательные.

4.3.1. Двусторонние (обратимые) мономолекулярные реакции

Обратимыми называются реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях. Общая схема обратимой мономолекулярной реакции может быть записана уравнением вида:



Согласно кинетическому закону действующих масс и принципу независимости протекания реакций скорость обратимой реакции по данному реагенту будет равна разности скоростей прямой и обратной стадий:

$$r = r_1 - r_2.$$

$$\begin{cases} -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B, \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B \end{cases} \quad (4.20)$$

Записанные выражения составляют систему дифференциальных уравнений обратимой мономолекулярной реакции.

В уравнении (4.20) три переменных (C_A , C_B , τ), и его интегрирование невозможно. Исключим одну из них, выразив текущие концентрации А и В через изменение концентрации x (убыль концентрации реагента А или прибыль концентрации продукта В, $x_A=x_B=x$).

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(C_{0A} - x) - k_2(C_{0B} + x).$$

После группировки слагаемых получим:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 C_{0A} - k_2 C_{0B} - (k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 C_{0A} - k_2 C_{0B}}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (4.21)$$

В момент равновесия, которое неизбежно установится в любой обратной реакции, $\bar{x} = \text{const}$ и $\frac{dx}{d\tau} = 0$, тогда

$$0 = k_1 C_{0A} - k_2 C_{0B} - (k_1 + k_2)\bar{x},$$

и изменение концентрации к моменту равновесия:

$$\frac{k_1 C_{0A} - k_2 C_{0B}}{k_1 + k_2} = \bar{x}. \quad (4.22)$$

Тогда, с учетом выражения (4.22), уравнение (4.21) примет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(\bar{x} - x). \quad (4.23)$$

Разделим переменные и проинтегрируем соотношение (4.23).

$$\int_0^x \frac{dx}{\bar{x} - x} = (k_1 + k_2) \int_0^\tau d\tau.$$

Кинетическое уравнение в интегральной форме имеет вид:

$$\ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x} = (k_1 + k_2)\tau.$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}. \quad (4.24)$$

Таким образом, соотношение (4.24) позволяет рассчитать сумму констант по экспериментальным данным. Кроме того, сумму констант можно определить графически, в координатах, представленных на рис. 4.10.

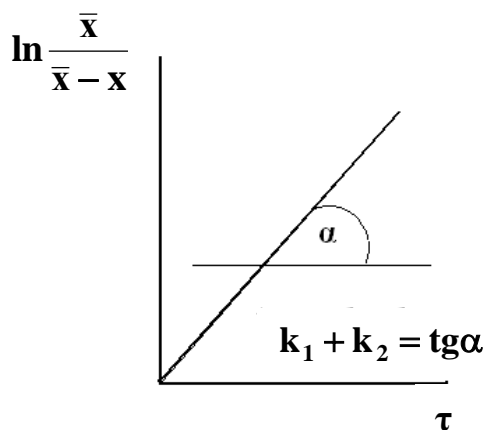


Рис. 4.10. Линейные координаты для определения констант скорости двусторонней мономолекулярной реакции

Из условия равновесия, когда $r_1=r_2$ и $k_1\bar{C}_A=k_2\bar{C}_B$ следует, что

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} = K_C. \quad (4.25)$$

где \bar{C}_A и \bar{C}_B – равновесные концентрации участников реакции; K_C – концентрационная константа равновесия.

Совместное решение уравнений (4.24) и (4.25) позволяет определить константы скорости прямой и обратной реакции.

В любой момент времени для концентраций выполняется условие материального баланса $C_{0A}+C_{0A}=C_A+C_B=\bar{C}_A+\bar{C}_B$.

На рис. 4.11 представлены варианты кинетических кривых для двусторонней мономолекулярной реакции, отличающиеся соотношением констант отдельных стадий.

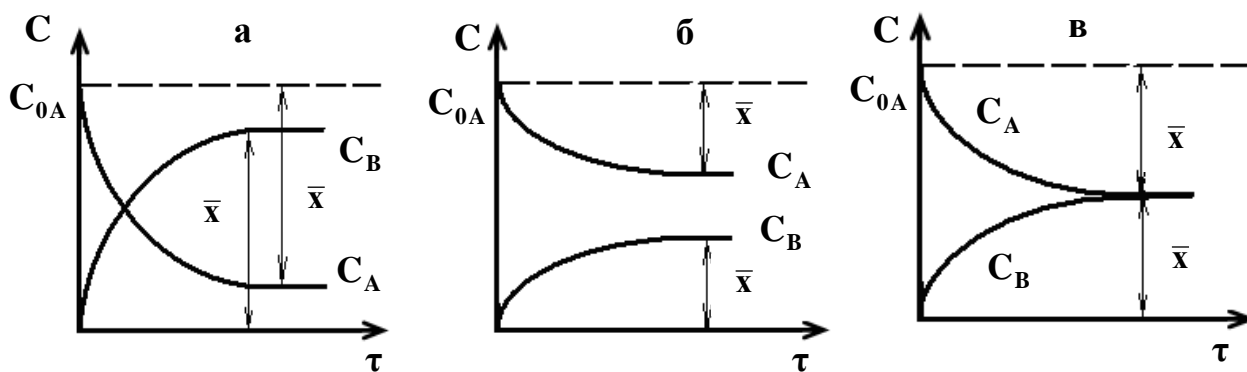
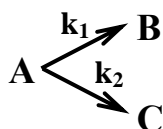


Рис. 4.11. Кинетические кривые двусторонней мономолекулярной реакции: а – $k_1 > k_2$; б – $k_1 < k_2$; в – $k_1 = k_2$ (гипотетический случай)

4.3.2. Параллельные реакции

Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут превращаться с образованием нескольких различных продуктов реакции:



Составим систему дифференциальных уравнений параллельной двухстадийной мономолекулярной реакции:

$$\begin{cases} -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A = \sum k_i C_A, \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A, \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_A. \end{cases}$$

После интегрирования уравнения по исходному реагенту, подобному уравнению первого порядка, получим:

$$\ln C_{0A} - \ln C_A = \sum k_i \tau,$$

$$\sum k_i = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{0A}}{C_A} \quad \text{и} \quad (4.26)$$

$$C_A = C_{0A} e^{-\sum k_i \tau}. \quad (4.27)$$

С учетом уравнения (4.27) запишем дифференциальные кинетические уравнения по веществам С и В:

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_A^0 e^{-\sum k_i \tau} \quad \text{и}$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A^0 e^{-\sum k_i \tau}.$$

После интегрирования в пределах от 0 до τ при условии, что продукты реакции в начальный момент времени отсутствовали ($C_{0B}=0$, $C_{0C}=0$), получим:

$$\begin{aligned} C_B &= \frac{k_1}{\sum k_i} C_{0A} (1 - e^{-\sum k_i \tau}) = \frac{k_1}{\sum k_i} (C_{0A} - C_{0A} e^{-\sum k_i \tau}) = \\ &= \frac{k_1}{\sum k_i} (C_{0A} - C_A) = \frac{k_1}{\sum k_i} x_A \end{aligned}$$

$$\text{и аналогично } C_C = \frac{k_2}{\sum k_i} C_{0A} (1 - e^{-\sum k_i \tau}) = \frac{k_2}{\sum k_i} (C_{0A} - C_A) = \frac{k_2}{\sum k_i} x_A. \quad (4.28)$$

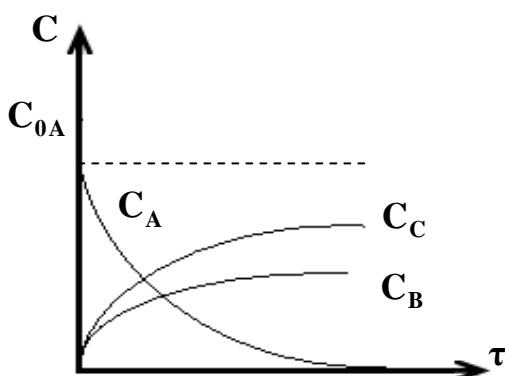
Следует отметить, что, исходя из материального баланса в любой момент времени, для концентраций выполняется условие $C_{0A} = C_A + C_B + C_C$, а для их изменения $x_A = x_B + x_C$. С учетом (4.27) при условии, что $C_{0B}=0$ и $C_{0C}=0$, уравнения

(4.28) можно выразить через прибыль концентраций продуктов реакции x_B и x_C :

$$x_B = \frac{k_1}{\sum k_i} x_A \quad \text{и} \quad x_C = \frac{k_2}{\sum k_i} x_A.$$

Тогда будет очевидным соотношение:

$$\frac{x_B}{x_C} = \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.29)$$



Таким образом, чем больше константа отдельной стадии параллельной реакции, тем выше выход соответствующего конечного продукта. На рис. 4.12 представлены кинетические кривые для двухстадийной

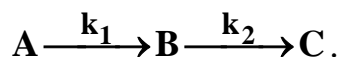
Рис. 4.12. Кинетические кривые параллельной реакции, $k_1 < k_2$

мономолекулярной реакции. Поскольку $C_B < C_C$, то $k_1 < k_2$.

Определив сумму констант скоростей отдельных стадий по уравнению (4.26) и их соотношение по уравнению (4.29), рассчитывают величины k_1 и k_2 . Константы также могут быть рассчитаны по уравнениям (4.28).

4.3.3. Последовательные мономолекулярные реакции

Последовательные (консикутивные) реакции протекают таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии, являются исходными веществами для другой стадии, т.е. являются промежуточными. Схематически последовательную мономолекулярную двухстадийную реакцию можно изобразить следующим образом:



Запишем систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации каждого участника реакции:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A, \quad (4.30)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad (4.31)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B.$$

После интегрирования уравнения (4.30), подобного уравнению первого порядка, получим:

$$C_A = C_{0A} e^{-k_1 \tau}. \quad (4.32)$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{0A}}{C_A}. \quad (4.33)$$

Интегрирование выражения (4.31) по промежуточному продукту невозможно, т.к. присутствует три переменных (C_A , C_B , τ). Избавимся от переменной C_A , используя уравнение (4.32), и умножим обе части уравнения на $e^{k_2 \tau} d\tau$:

$$dC_B e^{k_2 \tau} = k_1 C_{0A} e^{-k_1 \tau} e^{k_2 \tau} d\tau - k_2 C_B e^{k_2 \tau} d\tau.$$

Проведем группировку слагаемых:

$$dC_B e^{k_2 \tau} + k_2 C_B e^{k_2 \tau} d\tau = k_1 C_{0A} e^{(k_2 - k_1) \tau} d\tau. \quad (4.34)$$

Левая часть уравнения является результатом дифференцирования выражения $d(C_B e^{k_2 \tau})$. Подставив данное выражение в (4.34), получим:

$$d(C_B e^{k_2 \tau}) = k_1 C_{0A} e^{(k_2 - k_1) \tau} d\tau.$$

Возьмем неопределенный интеграл:

$$C_B e^{k_2 \tau} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} e^{(k_2 - k_1) \tau} + \text{const}. \quad (4.35)$$

Так как при $\tau=0$, т.е. в начальный момент времени, $C_B=0$, то можно выразить постоянную интегрирования:

$$0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} e^{(k_2 - k_1) 0} + \text{const} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} + \text{const}.$$

Следовательно, постоянная интегрирования равна $\text{const} = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A}$.

Подставим в уравнение (4.35) постоянную интегрирования и разделим результат на $e^{k_2 \tau}$:

$$C_B e^{k_2 \tau} : e^{k_2 \tau} = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} e^{(k_2 - k_1) \tau} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} \right) : e^{k_2 \tau} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}).$$

Получим выражение, отражающее характер изменения концентрации

промежуточного вещества во времени:

$$C_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}). \quad (4.36)$$

Для получения уравнения, описывающего зависимость $C_C=f(\tau)$, воспользуемся материальным балансом $C_C=C_{0A}-C_A-C_B$:

$$C_C = \left(C_{0A} - C_{0A} e^{-k_1\tau} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{0A} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \right).$$

Результат преобразований:

$$C_C = C_{0A} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} \right). \quad (4.37)$$

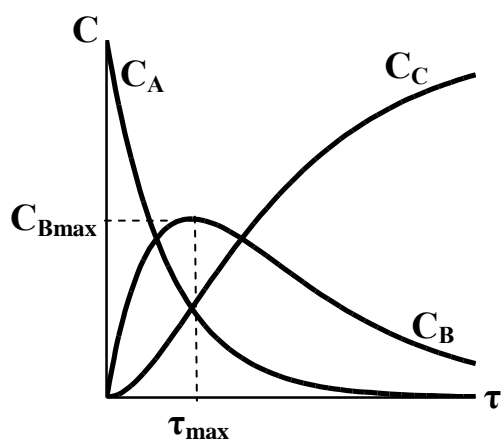


Рис. 4.13. Кинетические кривые для последовательной мономолекулярной реакции. График А.В. Раковского

Кинетические кривые всех участников последовательной мономолекулярной двухстадийной реакции приведены на рис. 4.13. Проведем их анализ на основании полученных выше уравнений.

➤ Зависимость $C_A=f(\tau)$ описывается уравнением (4.32), согласно которому концентрация вещества А со временем будет падать до нуля по экспоненциальной зависимости.

➤ Зависимость $C_B=f(\tau)$ подчиняется уравнению (4.36), из которого следует, что при $\tau=0$ каждое из слагаемых в скобках равно 1 и $C_B=0$, при $\tau \rightarrow \infty$ каждое из слагаемых в скобках стремится к нулю и $C_B=0$. В любой другой момент времени $C_B \neq 0$. Следовательно, концентрация промежуточного вещества В будет проходить через максимум – C_{Bmax} , соответствующий моменту времени τ_{max} .

➤ Зависимость $C_C=f(\tau)$ отвечает уравнению (4.37). При $\tau=0$ сумма второго и третьего слагаемых в скобках равна 1, поэтому и $C_C=0$, при $\tau \rightarrow \infty$ второе и третье слагаемое стремится к нулю и $C_C=C_{0A}$. В начальный период реакции концентрация промежуточного продукта В мала и скорость второй стадии не-

велика, поэтому накопление конечного продукта реакции C происходит медленно. На кинетической кривой возникает участок, на котором C_C настолько мала, что ее трудно определить аналитически. Этот период реакции называется *индукционным*, длительность которого определяется соотношением констант отдельных стадий. Далее с ростом концентрации B накопление вещества C ускоряется и на кривой возникает перегиб, время которого отвечает времени τ_{\max} . Затем уменьшение концентрации B после максимума приводит к снижению скорости образования продукта C . Таким образом, кинетическая кривая конечного продукта последовательной реакции имеет S-образный вид.

Для вывода уравнения, по которому можно определить время достижения максимума концентрации B , возьмем первую производную C_B по времени и приравняем ее к нулю. Уравнение (4.36) включает два сомножителя, первый из которых не зависит от времени, поэтому можно дифференцировать только второй сомножитель.

$$d(e^{-k_1\tau_{\max}} - e^{-k_2\tau_{\max}}) = -k_1e^{-k_1\tau_{\max}} + k_2e^{-k_2\tau_{\max}} = 0.$$

После логарифмирования получим:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (4.38)$$

Используя формулу (4.31), легко показать, что в момент τ_{\max} при $\frac{dC_B}{d\tau} = 0$ $k_1 C_{A_{\max}} = k_2 C_{B_{\max}}$, и значит справедливо соотношение:

$$\frac{C_{A_{\max}}}{C_{B_{\max}}} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (4.39)$$

Обозначим отношение констант через $q = \frac{k_2}{k_1}$, тогда

$$\tau_{\max} = \frac{\ln q}{k_1(q-1)}. \quad (4.40)$$

Подстановка уравнения (4.40) в (4.36) и ряд несложных преобразований позволяют получить выражение для максимальной концентрации промежуточ-

ного вещества:

$$C_{B\max} = \frac{C_{0A}}{q-1} \left(q^{\frac{1}{q-1}} - q^{-\frac{q}{q-1}} \right)$$

$$\text{и } C_{B\max} = C_{0A} q^{\frac{q}{1-q}}. \quad (4.41)$$

Значения констант отдельных стадий k_1 и k_2 могут быть определены на основании экспериментальных данных с помощью уравнений (4.33), (4.38–4.41), а также с помощью формулы:

$$k_2 = \frac{1}{\tau_{\max}} \ln \frac{C_{0A}}{C_{B\max}}.$$

Анализ выражений (4.38) и (4.40) показывает, что величина τ_{\max} не зависит от C_{0A} , а определяется только абсолютным значением констант, в то время как максимальная концентрация $C_{B\max}$ от величины констант не зависит и определяется только их отношением, т.е. величиной q . Например, при постоянстве k_1 увеличение k_2 и, соответственно, q приводит к смещению времени максимума к началу координат и уменьшению максимальной концентрации В.

Проанализируем вид кинетических кривых при различном соотношении констант отдельных стадий.

➤ При незначительном отличии k_1 и k_2 кинетические кривые будут иметь вид, представленный на рис. 4.13.

➤ При $k_1 \gg k_2$ и $q \ll 1$ скорость образования промежуточного соединения В значительно выше скорости его расходования. Кинетические кривые для данного случая представлены на рис. 4.14, а. Константой k_2 и первым слагаемым в скобках в уравнении (4.36) можно пренебречь. Начиная с некоторого момента времени $\tau > \tau_{\max}$, зависимость $C_B = f(\tau)$ будет описываться уравнением первого порядка с константой скорости k_2 .

$$C_B \approx C_{0A} e^{-k_2 \tau}.$$

Очевидно, что в пределе $C_{B\max} \rightarrow C_{0A}$.

➤ При $k_1 \ll k_2$ и $q \gg 1$ скорость превращения промежуточного вещества будет значительно выше скорости его образования. Кинетические кривые будут

соответствовать рис. 4.14, б. В этом случае можно пренебречь константой k_1 в знаменателе и вторым слагаемым в скобках в уравнении (4.36), и изменение концентрации C_B с некоторого момента времени $\tau > \tau_{\max}$ будет описываться выражением:

$$C_B \approx \frac{k_1}{k_2} C_{0A} e^{-k_1 \tau} = \frac{1}{q} C_{0A} e^{-k_1 \tau} = \frac{C_A}{q}.$$

В этом случае концентрация вещества **B** будет весьма низкой и выполняется соотношение:

$$\frac{C_A}{C_B} \approx q = \text{const.} \quad (4.42)$$

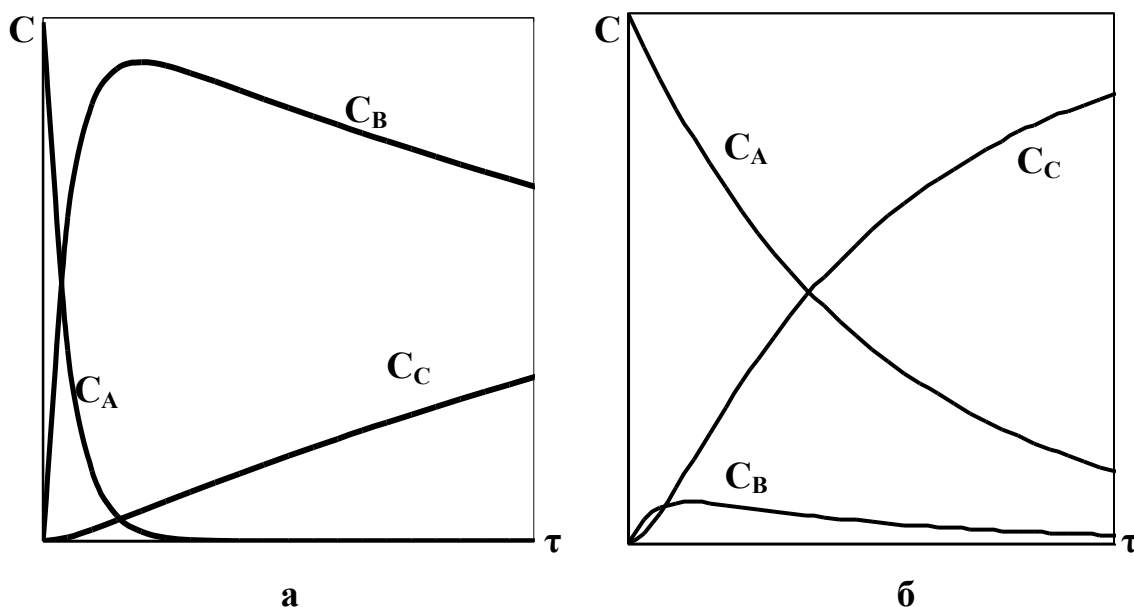


Рис. 4.14. Зависимость концентрации реагирующих веществ для последовательной мономолекулярной реакции: **а** – при $k_1 \gg k_2$; **б** – при $k_1 \ll k_2$

При выполнении условия (4.42) реакция будет протекать в условиях, подобных стационарному режиму в открытой системе, например, в реакторе идеального вытеснения. При достижении стационарного режима в любой момент времени в любом сечении реактора концентрации исходных реагентов и продуктов реакции перестают изменяться, и соблюдаются соотношения:

$$\frac{dC_{\text{исх}}}{d\tau} = 0, \quad \frac{dC_{\text{прод}}}{d\tau} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{прод}}} = \text{const.} \quad (4.43)$$

В закрытой системе возможно установление квазистационарного режима

(«квази» – подобный), когда концентрации реагентов и продуктов реакции меняются во времени, но их отношение становится постоянным. Например, квазистационарное состояние в случае протекания последовательной мономолекулярной реакции будет достигнуто при соотношении констант $k_1 \ll k_2$ и $q \gg 1$ и согласно (4.42), можно записать:

$$\frac{C_A}{C_B} = q = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{и} \quad k_1 C_A = k_2 C_B.$$

Тогда, исходя из кинетического уравнения (4.31), следует, что $\frac{dC_B}{dt} = 0$ и соблюдается условие, соответствующее (4.43).

4.3.4. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна

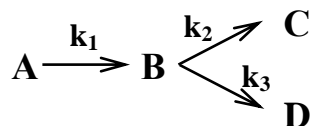
Математическое описание кинетики сложных, многостадийных процессов, протекающих с образованием нескольких промежуточных веществ, представляет собой систему дифференциальных уравнений. Для точного решения таких систем и разработки кинетической модели процесса необходимо получение экспериментальных зависимостей $C=f(\tau)$ для всех участников процесса. Достаточно часто аналитическое определение ничтожно малой концентрации реакционноспособного интермедиата не представляется возможным.

Метод квазистационарных концентраций, разработанный Максом Боденштейном, позволяет исключить из рассмотрения интермедиат и заменить сложные дифференциальные уравнения простыми алгебраическими. В результате преобразований в кинетических уравнениях остаются концентрации аналитически определяемых исходных или конечных веществ. В общем случае квазистационарный режим в закрытых системах реализуется, если промежуточные вещества обладают высокой реакционной способностью и быстро превращаются с образованием продуктов реакции или когда они образуются в одной стадии, а расходуются в нескольких. В этом случае их концентрация будет мала и практически постоянна. Такие промежуточные соединения называют интермедиатами. Условие квазистационарности заключается в том, что разность скоростей образования и расходования промежуточного вещества значи-

тельно меньше, чем сами скорости, и может быть приравнена к нулю, т.е.

$$\frac{dC_{\text{интермедият}}}{d\tau} = 0.$$

Рассмотрим суть метода Боденштейна на примере сложной реакции, включающей последовательные и параллельные стадии:



Запишем систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации всех участников реакции.

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A,$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B,$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B,$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_3 C_B.$$

Применим условие квазистационарности по промежуточному соединению **B**, заменим дифференциальное уравнение алгебраическим и выразим C_B :

$$\frac{dC_B}{d\tau} = 0,$$

тогда $k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B = 0.$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2 + k_3} C_A = k_{\text{эф}} C_A.$$

Учитывая, что изменение концентрации вещества **A** подчиняется кинетическому уравнению первого порядка: $C_A = C_A^0 e^{-k_1 \tau}$, получим: $C_B = k_{\text{эф}} C_A^0 e^{-k_1 \tau}.$

Запишем дифференциальные кинетические уравнения для продуктов реакции:

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 k_{\text{эф}} C_A^0 e^{-k_1 \tau}$$

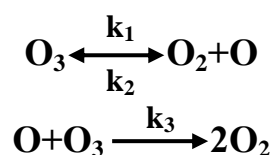
и $\frac{dC_D}{d\tau} = k_3 k_{\text{эф}} C_A^0 e^{-k_1 \tau}.$

После интегрирования получим:

$$C_C = \frac{k_2 k_{\text{ЭФ}}}{k_1} C_A^0 (1 - e^{-k_1 \tau})$$

$$\text{и } C_D = \frac{k_3 k_{\text{ЭФ}}}{k_1} C_A^0 (1 - e^{-k_1 \tau}).$$

Приведем еще один пример реакции, включающей обратимую стадию – реакцию разложения озона $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$. Эта реакция протекает через следующие стадии:



Запишем дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации озона.

$$-\frac{dC_{\text{O}_3}}{d\tau} = k_1 C_{\text{O}_3} - k_2 C_{\text{O}_2} C_{\text{O}} + k_3 C_{\text{O}_3} C_{\text{O}}.$$

Запишем условие квазистационарности по промежуточному веществу **O** и выразим его концентрацию:

$$\frac{dC_{\text{O}}}{d\tau} = 0,$$

$$\text{тогда } \frac{dC_{\text{O}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{O}_3} - k_2 C_{\text{O}_2} C_{\text{O}} - k_3 C_{\text{O}_3} C_{\text{O}} = 0.$$

$$C_{\text{O}} = \frac{k_1 C_{\text{O}_3}}{k_2 C_{\text{O}_2} + k_3 C_{\text{O}_3}}.$$

После подстановки выражения для C_{O} в кинетическое уравнение скорости по исходному веществу и математических преобразований получим:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_{\text{O}_3}}{d\tau} &= k_1 C_{\text{O}_3} - k_2 C_{\text{O}_2} \frac{k_1 C_{\text{O}_3}}{k_2 C_{\text{O}_2} + k_3 C_{\text{O}_3}} + k_3 C_{\text{O}_3} \frac{k_1 C_{\text{O}_3}}{k_2 C_{\text{O}_2} + k_3 C_{\text{O}_3}} = \\ &= \frac{k_1 k_2 C_{\text{O}_3} C_{\text{O}_2} + k_1 k_3 C_{\text{O}_3}^2 - k_1 k_2 C_{\text{O}_3} C_{\text{O}_2} + k_1 k_3 C_{\text{O}_3}^2}{k_2 C_{\text{O}_2} + k_3 C_{\text{O}_3}} = \frac{2k_1 k_3 C_{\text{O}_3}^2}{k_2 C_{\text{O}_2} + k_3 C_{\text{O}_3}}, \end{aligned}$$

$$\text{т.е. } -\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = \frac{2k_1k_3C_{O_3}^2}{k_2C_{O_2} + k_3C_{O_3}}.$$

Проанализируем полученное уравнение в зависимости от условий проведения эксперимента:

➤ Если процесс протекает в чистом озоне, т.е. в отсутствие кислорода, тогда первым слагаемым в знаменателе можно пренебречь и кинетическое уравнение примет вид:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = \frac{2k_1k_3C_{O_3}^2}{k_3C_{O_3}} = 2k_1C_{O_3}.$$

Следовательно, в этом случае должен наблюдаться первый порядок по озону, и константа первой стадии разложения озона может быть определена по зависимости концентрации озона от времени.

$$2k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{0O_3}}{C_{O_3}}.$$

➤ Если процесс протекает в атмосфере кислорода, т.е. при условии, что $C_{O_2} \gg C_{O_3}$ и $C_{O_2} = \text{const}$, тогда вторым слагаемым в знаменателе можно пренебречь и кинетическое уравнение примет вид:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = \frac{2k_1k_3C_{O_3}^2}{k_2C_{O_2}} = k_{\text{эф}}C_{O_3}^2, \text{ где } k_{\text{эф}} = \frac{2k_1k_3}{k_2C_{O_2}}.$$

Очевидно, в этом случае реакция может протекать по второму порядку по озону и эффективная константа может быть определена по выражению:

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{C_{O_3}} - \frac{1}{C_{0O_3}} \right].$$

Следует отметить, что экспериментальные данные полностью подтверждают результаты представленного анализа уравнения, полученного на основе метода квазистационарных концентраций Боденштейна.

Таким образом, при протекании сложного процесса порядок реакции может меняться в зависимости от соотношения концентраций реагентов.

Метод Боденштейна позволяет составить систему кинетических уравнений, с помощью которых можно описать процесс и решить прямую или обратную задачу химической кинетики.

Вопросы для самоподготовки по разделу «Кинетика сложных реакций»

1. Принцип независимости протекания химических реакций.
2. Запись дифференциальных кинетических уравнений по участникам сложных химических реакций.
3. Вывод и анализ кинетических уравнений для обратимой мономолекулярной реакции.
4. Как изменяются концентрации реагентов в ходе двусторонней мономолекулярной реакции?
5. Кинетические кривые реагентов и продуктов обратимой мономолекулярной реакции.
6. Куда смещено равновесие в двусторонней мономолекулярной реакции, если константа скорости прямой больше (или меньше) константы скорости обратной реакции?
7. Какие уравнения необходимы для расчета констант скорости прямой и обратной стадий для двусторонней мономолекулярной реакции?
8. По какому уравнению можно рассчитать изменение концентрации исходного реагента и продукта при протекании двусторонней мономолекулярной реакции?
9. Вывод и анализ кинетических уравнений для параллельной мономолекулярной реакции.
10. Как изменяются концентрации реагентов в ходе параллельной мономолекулярной реакции?
11. Кинетические кривые реагентов и продуктов параллельной мономолекулярной реакции.
12. Какое уравнение используется для расчета суммы констант двусторонней мономолекулярной реакции?

13. По какому уравнению можно рассчитать текущую концентрацию исходного вещества при протекании мономолекулярной параллельной реакции с образованием двух конечных продуктов?
14. По каким соотношениям можно рассчитать константы скорости параллельной двухстадийной мономолекулярной реакции?
15. Как соотносятся концентрации продуктов мономолекулярной параллельной реакции?
16. По какому уравнению можно рассчитать текущую концентрацию продукта мономолекулярной параллельной реакции?
17. Вывод и анализ кинетических уравнений для двухстадийной последовательной мономолекулярной реакции.
18. Как изменяются концентрации реагентов в ходе последовательной мономолекулярной реакции?
19. Кинетические кривые реагентов и продуктов двухстадийной последовательной мономолекулярной реакции.
20. По какому уравнению можно рассчитать концентрацию исходного вещества при протекании последовательной мономолекулярной реакции?
21. Какие данные необходимы для определения констант отдельных стадий последовательной мономолекулярной реакции?
22. По каким уравнениям можно рассчитать текущую и максимальную концентрацию промежуточного вещества при протекании последовательной мономолекулярной реакции?
23. От чего зависит максимальная концентрация промежуточного вещества?
24. По какому уравнению можно рассчитать концентрацию продукта последовательной мономолекулярной реакции?
25. Какие данные необходимы для определения координат максимума на зависимости $C_B = f(\tau)$ для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$?
26. Что называют периодом индукции при протекании последовательной мономолекулярной реакции?

27. Какие данные необходимы для определения времени достижения максимальной концентрации промежуточного вещества?
28. От чего зависит время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества в реакции типа $A \rightarrow B \rightarrow C$?
29. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.
30. Какие условия должны выполняться при использовании метода квазистационарных концентраций Боденштейна?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия: учебник. Т. 2/ под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – 319 с.
2. Стромберг, А.Г. Физическая химия/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
3. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии/ И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
4. Практикум по физической химии/ под ред. В.В. Буданова, Н.К.Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. А.А. Равделя, Л.М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 238 с.
6. Поленов, Ю.В. Кинетика химических реакций: учеб. пособие/ Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2010. – 68 с.
7. Немцева, М.П. Основные понятия и определения курса «Физическая и коллоидная химия»: учеб. пособие/ М.П. Немцева, А.Г. Кротов; под ред. О.В. Лефедовой; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2005. – 109 с.
8. Буданов, В.В. Химическая кинетика: учеб. пособие/ В.В. Буданов, О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2011. – 177 с.
9. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 167 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	5
3.1. Основные понятия и определения	5
3.2. Растворы электролитов	9
3.2.1. Средние ионные величины	12
3.2.2. Электростатическая теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля	14
3.3. Теория гальванического элемента	16
3.3.1. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз металл/раствор и раствор/раствор.	16
3.3.2. Электродвижущая сила гальванического элемента. Уравнение Нернста	18
3.4. Термодинамика обратимого гальванического элемента	20
Вопросы для самоподготовки по разделу «Электрохимия. Основные понятия и определения. Растворы электролитов. Теория гальванического элемента»	21
3.5. Электродный потенциал	25
3.6. Классификация электродов	27
3.6.1. Электроды первого рода.	27
3.6.2. Электроды второго рода.	32
3.6.3. Окислительно-восстановительные электроды.	34
3.6.4. Ионообменные электроды.	36
3.7. Типы гальванических элементов и их практическое применение	38
3.7.1. Классификация гальванических элементов.	38
Элементы без переноса ионов.	38
Элементы с переносом ионов.	39
Химические гальванические элементы.	40
Концентрационные цепи.	40
3.7.2. Практическое применение электрохимических систем. Потенциометрия.	41
Вопросы для самоподготовки по разделу «Электродный потенциал. Классификация электродов. Типы гальванических элементов и их практическое применение»	44
РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ.	46
4.1. Формальная кинетика.	46

4.1.1. Скорость химической реакции.	47
4.1.2. Кинетический закон действующих масс. Молекулярность и порядок реакции.	50
Молекулярность элементарных реакций.	51
Порядок химической реакции.	52
4.1.3. Кинетика односторонних химических реакций в закрытых системах.	53
Реакции нулевого порядка	54
Односторонние реакции первого порядка.	55
Односторонние реакции второго порядка.	57
Реакции n-го порядка.	60
4.2. Методы определения порядка реакции.	60
4.2.1. Графический метод.	60
4.2.2. Аналитический метод (метод подбора кинетического уравнения или метод подстановки)	61
4.2.3. Метод определения порядка реакции по времени достижения заданной степени превращения.	62
Определение порядка реакции по периоду полураспада	62
Метод Оствальда-Нойеса	63
4.2.4. Дифференциальный метод Вант-Гоффа.	64
4.2.5. Метод понижения порядка (метод избыточных концентраций или изоляции, метод Оствальда)	65
Вопросы для самоподготовки по разделу «Формальная кинетика». . .	66
4.3. Кинетика сложных реакций.	68
4.3.1. Двусторонние (обратимые) мономолекулярные реакции	69
4.3.2. Параллельные реакции.	71
4.3.3. Последовательные мономолекулярные реакции	73
4.3.4. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна	79
Вопросы для самоподготовки по разделу «Кинетика сложных реакций».	83
Библиографический список.	85

Учебное издание

Федорова Анастасия Александровна

Немцева Марина Павловна

Электрохимия

Формальная кинетика

Кинетика сложных реакций

Курс лекций по физической химии

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7